

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

ESTUDOS DO ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON E DA MAGNETIZAÇÃO
REVERSA EM ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA

PAULO VICTOR COUTINHO VIEIRA

SÃO CRISTOVÃO
FEVEREIRO DE 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

ESTUDOS DO ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON E DA MAGNETIZAÇÃO
REVERSA EM ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor em Física pela Universidade Federal
de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Física.

Área Física da Matéria Condensada

PAULO VICTOR COUTINHO VIEIRA

SÃO CRISTOVÃO

FEVEREIRO DE 2018

Dedico este trabalho a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para meu desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

A minha família.

A Michelle Vilanova pelo imenso apoio.

Ao professor Dr. Petrucio Barrozo pela orientação.

A todos os professores do DFi que contribuíram para a minha formação.

Aos professores Frederico Guilherme de Carvalho Cunha e Bartolomeu Cruz Viana Neto (UFPI), pelos auxílios nas medidas de Raman.

A todos os meus colegas pelos momentos de descontração.

Aos Técnicos e trabalhadores da UFS, por todos os auxílios prestados.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi investigado a existência de acoplamento spin-fônon no composto $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. Para isso foram preparadas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,00, 0,20, 0,40, 0,50, 0,60, 0,80$ e $1,00$ pelo método da combustão. Medidas de difração de raios x juntamente com o refinamento Rietveld comprovaram que todas as amostras apresentam fase única com estrutura ortorrômbica, foi verificado também uma diminuição no volume e os modos vibracionais sofrem um deslocamento para altas frequências com o aumento da quantidade de Y. Variando a temperatura nas medidas de Raman foi identificado anomalias nas intensidades dos modos vibracionais antes das temperaturas de transição magnéticas. Esse fato então, foi associado ao acoplamento spin-fônon.

Na segunda etapa deste trabalho foi realizado um estudo da magnetização reversa (MR) no composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ puro e dopado com Sr. Foi verificado neste trabalho que a MR pode ser ajustada pela dopagem com íons não-magnéticos e não-isovalentes, bem como, por variar a temperatura de tratamento térmico para obtenção do composto. Para isso foram produzidas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ para $x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$ pelo método da combustão. As medidas de difração de raios x com a análise pelo método de Rietveld revelaram que as amostras apresentam fase única. As amostras com $x < 0,20$ apresentam uma estrutura ortorrômbica e a amostra com $x = 0,50$ possui uma estrutura romboédrica. A inserção do elemento Sr^{2+} no sítio do La^{3+} induz uma diminuição nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária. Com as medidas de XPS foi possível verificar as valências dos elementos que ocupam o sítio B da estrutura perovskita. Estas medidas revelaram que o ferro apresenta valências $2+$, $3+$ e $4+$. Enquanto, o cromo apresenta valências $6+$ e possivelmente $3+$ e $4+$, porém devido à proximidade das linhas do Cr^{3+} e Cr^{4+} não foi possível distinguir e quantificar a presença de cada um destes elemento. O efeito da magnetização reversa foi estudado por meio das medidas de magnetização como função da temperatura. Foi observado que a inserção do Sr é responsável por diminuir a temperatura onde ocorre a inversão da magnetização (temperatura de compensação). Além disso foi possível concluir que a MR deixa de existir nas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ em alta concentração de Sr^{2+} ($x = 0,50$), quando aplicado altos campo magnéticos externos (10000 Oe) e quando tratada termicamente em baixa temperatura (1000°C) a causa em cada um dos fatores é discutida com base nas competições entre as redes de ferro, cromo e íons, Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} que atuam com íons paramagnéticos no sistema.

ABSTRACT

The work was divided into two stages. In the first step was investigated the existence of spin-phonon coupling in the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ compound. For this, $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ samples were prepared for $x = 0.00, 0.20, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80$ and 1.00 by the combustion method. X-ray diffraction measurements together with the Rietveld refinement, showed that all the samples present a single phase with orthorhombic structure, was also checked a decrease in volume and the vibrational modes undergo a shift to high frequencies as the amount of Y increases. By varying the temperature in the Raman measurements anomalies were identified in the intensities of the vibrational modes before the magnetic transition temperatures. This fact was then associated with the spin-phonon coupling.

In the second stage of this work was performed a reverse magnetization (MR) study on the compound $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ pure and doped with Sr. It was verified in this work that the MR can be adjusted by doping with non-magnetic and non-isovalent ions, and by varying the heat treatment temperature to obtain the compound. For this, samples of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ were produced for $x = 0.00, 0.10, 0.20$ and 0.50 by the combustion method. X-ray diffraction measurements with the Rietveld method revealed that the samples had a single phase. Samples with $x < 0.20$ have an orthorhombic structure and the sample with $x = 0.50$ has a rhombohedral structure. The insertion of Sr^{2+} into the La^{3+} site induces a decrease in the network parameters and unit cell volume. With the measurements of XPS it was possible to verify the valences of the elements that occupy the site B of the perovskite structure. These measurements revealed that iron has $2+$, $3+$ and $4+$ valences. While chromium presents $6+$ and possibly $3+$ and $4+$ valences, however, due to the proximity of Cr^{3+} and Cr^{4+} lines, it was not possible to distinguish and quantify the presence of each element. The effect of reverse magnetization was studied by means of magnetization measurements as a function of temperature. It was observed that the Sr insertion is responsible for lowering the temperature where the magnetization inversion occurs (compensation temperature). In addition, it was possible to conclude that MR stop existing in the samples of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ in high concentration of Sr^{2+} ($x = 0.50$), when applied high external magnetic field (10000 Oe) and when heat treated at low temperature (1000°C) the cause in each one of factors is discussed on the basis of competitions in between networks iron, chromium and ions, Fe^{4+} and possibly the Cr^{4+} ions that act with paramagnetic ions in the system.

SUMÁRIO

Índice de figuras	1
1 Introdução.....	8
1.1 Óxidos com estrutura perovskitas	8
1.2 Propriedades magnéticas.....	11
1.2.1 Magnetização reversa	23
1.3 Propriedades vibracionais e Raman	32
1.3.1 Acoplamento spin-fônon	35
1.4 Ortoferritas	41
1.4.1 LaFeO_3	44
1.4.2 YFeO_3	49
1.4.3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	52
2 Objetivos	54
3 Metodologia	55
3.1 Amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	55
3.2 Amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	56
4 Resultados e discussões.....	58
4.1 Estudo das propriedades vibracionais das ortoferritas LaFeO_3 e YFeO_3	58
4.2 Estudo das propriedades estruturais e vibracionais do composto $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	69
4.3 Efeito da dopagem não-isovalente no sítio A na reversão da magnetização no composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	75
4.4 Efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais e magnéticas do composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	95
5 Conclusões	101
6 Apêndice.....	103
7 Referências	108

Índice de figuras

Figura 1: Estrutura de uma perovskita cúbica ideal. Figura adaptada de Chroneos <i>et al.</i> [17].	9
Figura 2: Classificação das estruturas dos compostos do tipo perovskitas com formulação e composto $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$. Figura adaptada de Galasso <i>et al.</i> [4].	10
Figura 3: Representação dos elementos diamagnéticos sem campo magnético externo aplicado (a), e com campo aplicado (b).	14
Figura 4: Representação da susceptibilidade magnética de um material diamagnético. Figura adaptada de Buschow [23].	14
Figura 5: Representação de um material paramagnético sem campo aplicado (a), com um campo aplicado (b).	15
Figura 6: Representação da curva de magnetização (a) e do inverso da susceptibilidade magnética (b) para materiais paramagnéticos. Figura adaptadas de Buschow [23].	15
Figura 7: Representação dos momentos magnéticos de um material ferromagnético, sem um campo externo (a), quanto aplicado um campo magnético (b).	16
Figura 8: Representação das curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade magnética para materiais ferromagnéticos. Figura adaptada de Buschow [23].	17
Figura 9: Curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos [20].	17
Figura 10: Representação dos momentos magnéticos de materiais ferrimagnéticos sem campo externo aplicado (a), com campo magnético externo (b).	18
Figura 11: Curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura características de materiais ferrimagnéticos. Figura adaptada de Buschow [23].	18
Figura 12: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético sem campo magnético aplicado (a), com campo magnético aplicado (b).	19

Figura 13: Representação dos tipos de antiferromagnetismo. Figura adaptada de Bousquet <i>et al.</i> [22]	19
Figura 14: Curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura características de materiais antiferromagnético. Figura adaptada de Buschow [23].....	20
Figura 15: Representação de um ordenamento magnético do tipo spin senoidal (a) e de um ordenamento do tipo helicoidal (b). Figura adaptada de Khomski <i>et al.</i> [37].....	23
Figura 16: Curvas de FC sobre de 0,1 a 5 kOe para amostra de $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ apresentadas por Mao et al. [60]	25
Figura 17: Representação dos momentos magnéticos da amostra de $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ responsáveis pelo MR discutida por Vijayanandhini <i>et al.</i> [61].....	25
Figura 18: Representação dos momentos magnéticos das amostras de $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [66]	26
Figura 19: Representação dos momentos magnéticos para a amostra de $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ onde H representa o campo magnético aplicado e H_I representa a componente do campo interno paralela a H segundo Bora <i>et al.</i> [69]	27
Figura 20: Curvas de Irreversibilidade relativa, obtidas por Bora <i>et al.</i> , dada pela Eq 10 da amostra $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ sob campo variando de 200 a 5000 Oe. Figura adaptada de Bora <i>et al.</i> [69]	28
Figura 21: Gráfico da amostra obtida por Bora <i>et al.</i> de $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ da temperatura de compensação em função do campo magnético aplicado [70].	28
Figura 22: Medidas de M x H, mostrando o aumento das histereses magnéticas das amostra de $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, produzidas por Li <i>et al.</i> , com o aumento da quantidades de Mn [71].	29
Figura 23: Medidas magnéticas de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ feitas por Azad <i>et al.</i> (a) medidas de M x T, apresentam as curvas de FC e ZFC identificando assim o fenômeno de MR nas curvas de FC com T_{comp} próximo de 200 K. (b) medidas de M x H apresentando um histerese magnética proveniente do antiferromagnetismo com fraco ferromagnetismo.	30

Figura 24: Medidas magnéticas de $M \times T$ apresentadas por Vijayanandhini <i>et al.</i> [61] para as amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ para diversos campos.....	31
Figura 25: Curvas de FC da amostra de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, produzidas por Bora <i>et al.</i> [74], para $x = 0,05$ sobre diversos campos externos e o fit da equação Eq 11.....	32
Figura 26: Representação das transições entre os estados reais e virtuais através dos espalhamentos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh.....	34
Figura 27: Medidas dos números dos modos vibracionais obtidos na espectroscopia Raman em função da temperatura das amostras de YCrO_3 , juntamente com medidas magnéticas apresentadas por Sharma <i>et al.</i> [94].	37
Figura 28: Medidas das variações das frequências dos números de onda para 315 e 550 cm^{-1} em função da temperatura apresentadas por Haumont <i>et al.</i> [90].	37
Figura 29: Gráfico dos números de onda e de FWHM das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no composto $\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ juntamente com medidas magnéticas apresentadas por Patri <i>et al.</i> [95].	38
Figura 30: Gráfico dos números de onda das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no composto Y_2CoMnO_6 apresentadas por Silva <i>et al.</i> [96].....	39
Figura 31: Gráfico das intensidades normalizadas das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no composto Y_2CoMnO_6 apresentadas por Silva <i>et al.</i> [96].....	39
Figura 32: Gráficos das intensidades (a), FWHM (b) e da variação do número de onda (c) em função da temperatura para a amostra de BiFeO_3 apresentadas por Singh <i>et al.</i> [100]....	40
Figura 33: Intensidade em função da temperatura para as medidas de raman das amostras de PrFeO_3 feitas por Mir <i>et al.</i> [82].....	41
Figura 34: Gráficos das variações dos parâmetros de rede, volume, ângulo entre Fe-O-Fe e inclinação dos octaedros em função dos raios iônicos dos elementos do sitio A das ortoferritas apresentados por Zhou <i>et al.</i> [80].	42
Figura 35: Gráfico da Temperatura de Néel em função do número atômico das ortoferritas apresentadas por Parida <i>et al.</i> [115].....	43

Figura 36: Representação das configurações de spin e das possíveis reorientações nos materiais ortoferritas apresentados por White [119].	44
Figura 37: Gráficos dos parâmetros de rede da célula unitária do composto LaFeO_3 apresentado por Selbach <i>et al.</i> [121].	45
Figura 38: Gráficos de histereses elétricas do composto LaFeO_3 medidas em temperatura ambiente, apresentadas por Bhargav <i>et al.</i> [129] (direita) e por Acharya <i>et al.</i> [130] (esquerda)	46
Figura 39: Gráficos da constante dielétrica (c) e da tangente de perda (d) em função da temperatura da amostra de LaFeO_3 apresentadas por Gaikwad <i>et al.</i> [132].	47
Figura 40: Gráficos das frequências dos picos em função da temperatura das medidas de Raman da amostra de LaFeO_3 produzidas por Sharma <i>et al.</i> [148].	48
Figura 41: Medidas magnéticas da magnetização em função do campo aplicado obtidas por Popkov <i>et al.</i> [161].	50
Figura 42: Medidas da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado da amostra de YFeO_3 em forma bulk [162] (esquerda) e filme fino (direita) [163].	51
Figura 43: Gráficos da constante dielétrica e da tangente de perda em função da temperatura da amostra de YFeO_3 apresentada por Shang <i>et al.</i> [162].	51
Figura 44: Gráficos dos parâmetros de rede e do volume das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ produzidas por Cristóbal <i>et al.</i> [167].	52
Figura 45: Difratoograma das amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 em preto, padrões calculados pelo refinamento Rietveld em vermelho, diferenças entre os padrões obtidos e os calculados em azul e os sinais de picos em rosa. Na inserção, a ampliação dos picos principais dos difratograma das amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 em vermelho e os picos referentes aos planos da literatura em barra preta.	59
Figura 46: Representação das estruturas cristalinas das amostras de LaFeO_3 (A) e YFeO_3 (B) Na qual as esferas verdes representam os íons de lantânio, as esferas azuis representam o ítrio, as esferas marrons os íons de ferro e as esferas vermelhas os íons de oxigênios. Essas imagens foram produzidas no programa Vesta usando os dados dos refinamentos.	60

Figura 47: Gráficos normalizados de espectroscopia Raman do LaFeO_3 e do YFeO_3 em temperatura ambiente (25 °C), e o valor das frequências de cada pico, os asteriscos representam estão os picos não encontrados na literatura.	62
Figura 48: Espectroscopia Raman do LaFeO_3 para diferentes temperaturas	63
Figura 49: Espectroscopia Raman do YFeO_3 para diferentes temperaturas	64
Figura 50: Gráfico das intensidades em função da temperatura dos picos de espectroscopia Raman da amostra de LaFeO_3 . Identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente	65
Figura 51: Gráfico das intensidades em função da temperatura dos picos de espectroscopia Raman da amostra de YFeO_3 . Identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.	65
Figura 52: Gráfico das frequências de cada pico em função da temperatura da amostra de LaFeO_3 . Os gráficos foram identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.	66
Figura 53: Gráfico das frequências de cada pico em função da temperatura da amostra de LaFeO_3 . Os gráficos foram identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.	67
Figura 54: Medidas de magnetização em função do campo aplicado nas amostras de YFeO_3 e LaFeO_3	68
Figura 55: Difratoograma das amostras produzidas de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ (em preto), os padrões cristalográficos da literatura (em vermelho), e a diferença entre os padrões calculados e produzidos. Na inserção uma ampliação dos picos principais da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	69
Figura 56: Ampliação dos picos principais dos difratogramas da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,00; 0,20$ e $0,40$ (a) e para $x = 0,60; 0,80$ e $1,00$ (b) indicando os planos cristalográficos responsáveis pelos picos.	70
Figura 57: Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da dopagem para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	70

- Figura 58: apresenta as medidas de espectroscopia Raman das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $0 \leq x \leq 1$ medidos em 300 K 72
- Figura 59: Espectros das medidas de Raman das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,00, 0,20$ e $0,40$ (a) e para $x = 0,60, 0,80$ e $1,00$ (b) medidos em temperatura ambiente. 73
- Figura 60: Gráficos das intensidades em função da temperatura dos picos de espectroscopia Raman da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. Identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente. 74
- Figura 61: Difratoograma das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$). Em cada difratograma é apresentado o padrão experimental (“x” preto) a curva de ajuste pelo refinamento Rietveld (linha vermelha) a diferença entre o padrão experimental da curva obtida pelo refinamento pelo método de Rietveld (em azul) e os sinais de picos (rosa) abaixo de cada pico. Na inserção é apresentado a ampliação dos picos principais das amostras com estruturas ortorrômbricas ($x = 0,00, 0,10$ e $0,20$). 76
- Figura 62: Representação da estrutura cristalina de uma célula unitária da ortorrômbrica da amostra $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (A) e romboédrica da amostra de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (B) representadas da seguinte forma: oxigênios (esferas vermelhas), elementos do sítio A (esferas verdes), sítio B (esferas marrons), octaedros $\langle(\text{Fe/Cr})\text{O}_6\rangle$ cinza. Essas imagens foram criadas no programa Vesta. 77
- Figura 63: Parâmetros das células unitárias das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$) tratadas termicamente a 1300°C por 24 h. Parâmetros a, b, c e volume da célula unitária (A). Distâncias entre os elementos do sítio B e os oxigênios O1 e O2 (B). Ângulos formados entre os O1-Fe/Cr-O1 e O2-Fe/Cr-O2. Inserção de cada gráfico apresentam os parâmetros para as amostras com estruturas ortorrômbricas onde $x = 0,00, 0,10$ e $0,20$ 81
- Figura 64: Medidas magnéticas da magnetização em função da temperatura para dois protocolos FC (círculos preenchidos) e ZFC (círculos vazios) para amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ 83
- Figura 65: Representação do campo magnético aplicado e do momento resultante das amostras nas curvas de FC para as diferentes configurações. Em preto representa a direção do campo

magnético aplicado de 100 Oe, em cinza representa a direção do momento magnético resultante no material.....	85
Figura 66: Representações das direções do campo magnético externo H, dos momentos magnéticos das redes de Fe, Cr e dos momentos paramagnéticos no sítio B, para diversas temperaturas.....	87
Figura 67: Medidas magnéticas da magnetização em função da temperatura para dois protocolos FC (círculos preenchidos) e ZFC (círculos vazios) para amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ para $x = 0,00, 0,10$ e $0,50$, as amostras aqui foram submetidas a um campo magnético de 10000 Oe.	89
Figura 68: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K.....	92
Figura 69: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K....	93
Figura 70: Difractogramas das amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a 1000 °C e 1300 °C. A inserção apresenta uma ampliação dos picos principais de ambas as amostras.	95
Figura 71: Curvas de magnetização em função da temperatura. Amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratada termicamente a 1000 °C em vermelho e amostra tratada termicamente a 1300 °C em preto. A inserção apresenta a parte positiva das curvas de FC e ZFC de ambas as amostras.	97
Figura 72: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K para amostra tratadas em 1300 °C (preto) e 1000 °C (vermelho).	100
Figura 73: Espectro de XPS das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$) e os ajustes das curvas de Fe2p (esquerda) e do Cr2p (direita).....	104
Figura 74: Espectro de XPS das amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a 1000 e 1300 °C e os ajustes das curvas de Fe2p (esquerda) e do Cr2p (direita).....	106

1 Introdução

1.1 Óxidos com estrutura perovskitas

A perovskita é o nome dado ao mineral CaTiO_3 em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovsk. Este mineral foi descoberto nos Montes Urais na Rússia por Gustav Rose em 1839 e acreditava-se que esse composto apresenta uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, esta é a estrutura perovskita ideal. Contudo, há distorções estruturais que resultam em estruturas menos simétricas, a estrutura ortorrômbica mostra ser a simetria mais estável para esse material [1].

Atualmente o nome perovskita é usado para nomear uma classe de materiais que apresentam a fórmula química do tipo ABX_3 sendo A um cátion de maior raio iônico dentro da estrutura, geralmente um elemento da família das terras raras, alcalinos ou alcalinos terrosos. B é um cátion com menor raio iônico geralmente constituído por metais de transição e X geralmente é um ânion, usualmente o oxigênio, mas também pode ser outros elementos halogênios, calcogênios e também radicais como CH_2 , NH_3 e OH [1,2].

Os estudos realizados por Goldschmidt na década de 20 sobre os óxidos com estrutura perovskita foram pioneiros para a compreensão e produção de novos materiais. Atualmente, os materiais com estruturas do tipo perovskita tem atraído muito interesse científico, isto ocorre pela capacidade dos óxidos com estrutura perovskita em acomodar cátions com diferentes valências e com valores dos raios iônicos distribuídos em um amplo intervalo, desta forma estes óxidos podem acomodar uma grande variedade de elementos químicos da tabela periódica [1]. Além disso, os óxidos com estrutura perovskita tem se destacado nos últimos anos por apresentar propriedade que são de grande importância para o desenvolvimento de materiais aplicações na indústria e na tecnologia [1,2,3,4,5].

O procedimento e os métodos utilizado para obtenção dos óxidos com estrutura perovskita é determinante para definição de suas propriedades, isto se dar principalmente devido a mudança nas propriedades morfológicas, mudanças na valência dos cátions, não-estequiometria do oxigênio e mudanças na simetria da estrutura cristalina [2,5]. Dentre os métodos utilizados os que mais se destacam são: sol-gel [6,7], método do precursor polimérico [8] síntese hidrotérmica [9] e diversas técnicas para obtenção de filmes com materiais do tipo perovskita [10,11,12,13,14].

Na estrutura cúbica ideal de uma perovskita, o sítio B é coordenado por 6 átomos de oxigênio os quais formam um octaedro BO_6 , e os cátions do sítio A são coordenados por 12 átomos de oxigênio e estão localizados nos interstícios entre 8 octaedros. Essa estrutura pode ser analisada por duas perspectivas usuais. Podendo considerar a estrutura como um arranjo dos octaedros BO_6 no qual o sítio A localiza-se no centro de um cubo rodeado por oito octaedros conforme pode ser visto na Figura 1. Uma outra perspectiva pode ser analisada através de um arranjo cúbico no qual os elementos do sítio A localizam-se nos vértices e no centro do cubo apresentando o sítio B rodeado por 6 oxigênios que formam os octaedros BO_6 conforme pode ser visto na Figura 1.

Poucos óxidos com estrutura perovskita apresentam uma estrutura cúbica ideal a temperatura ambiente. Para acomodar íons com diferentes raios iônicos estas estruturas sofrem distorções estruturais alterando seu grupo espacial e diminuindo sua simetria. Além das variações dos raios iônicos, mudanças nos tipos de ligações existentes entre os elementos também são responsáveis por estas distorções. Essas distorções podem ser provocadas por inclinações e distorções dos octaedros ou deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros e são responsáveis por induzir novas propriedades nestes compostos [15,16].

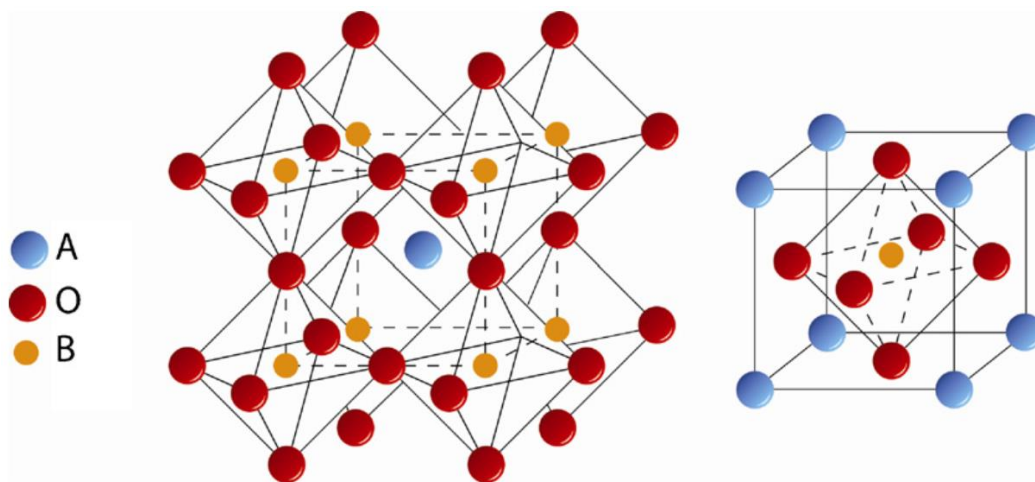


Figura 1: Estrutura de uma perovskita cúbica ideal. Figura adaptada de Chroneos *et al.* [17].

Uma forma de tentar analisar a estrutura cristalina desses materiais é através do fator de tolerância de Goldschmidt. Este fator dá um indicativo da estabilidade da estrutura e pode ser usado para determinar o tipo de estrutura a partir do tamanho dos raios iônicos do oxigênio e dos cátions situados nos sítios A, B da estrutura. Esse fator é dado por [1,2,4]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad \text{Eq 1}$$

sendo r_A é o raio do cátion no sítio A, r_B é o raio do cátion no sítio B e r_O , é o raio do oxigênio. O fator de tolerância t de Goldschmidt é definido da seguinte forma:

- Para $t > 1$, o raio do íon no sítio A é muito grande ou o raio do íon no sítio B é muito pequeno sobrando espaço no sítio B e isso permitindo uma movimentação dentro do octaedro. Com isso, há uma tendência a formação de uma estrutura do tipo hexagonal.
- Para $0,90 < t \leq 1,00$ os raios do sítio A e B possuem “tamanhos ideais”. Em especial, quando $t = 1$ o empacotamento é dito ideal, e a distância de A-O é igual a $\sqrt{2}$ vezes a distância B-O. Com isso há um favorecimento para a formação de uma estrutura cúbica.
- Para $0,75 < t < 0,90$, o raio do sítio A é menor para caber entre os interstícios dos octaedros formados pelos oxigênios do sítio B. Com isso, há uma leve distorção da estrutura diminuindo sua simetria em relação a estrutura cúbica, tendendo a formar uma estrutura do tipo ortorrômbica ou romboédrica.

Óxidos com estrutura perovskitas são considerados estáveis dentro da faixa $0,75 < t < 1,00$, porém isso não é um padrão e podem haver exceções. Fator de tolerância de Goldschmidt é apenas uma estimativa para análise das estruturas. Além da geometria dada pelos raios dos elementos envolvidos na estrutura é necessário levar em conta a eletroneutralidade dos compostos. De tal forma que a soma de todas as cargas positivas (cátions localizados no sítio A e B) e negativas (ânion O) deve ser igual a zero. Desta forma, perovskitas com fórmula $A^x B^y O_3$ são comuns, em que x e y podem assumir valores inteiros, desde que satisfaçam a relação: $x+y = 6$ [1]. A Figura 2 ilustra a classificação de compostos com estrutura perovskitas em função dos raios iônicos para formulações tipo $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$.

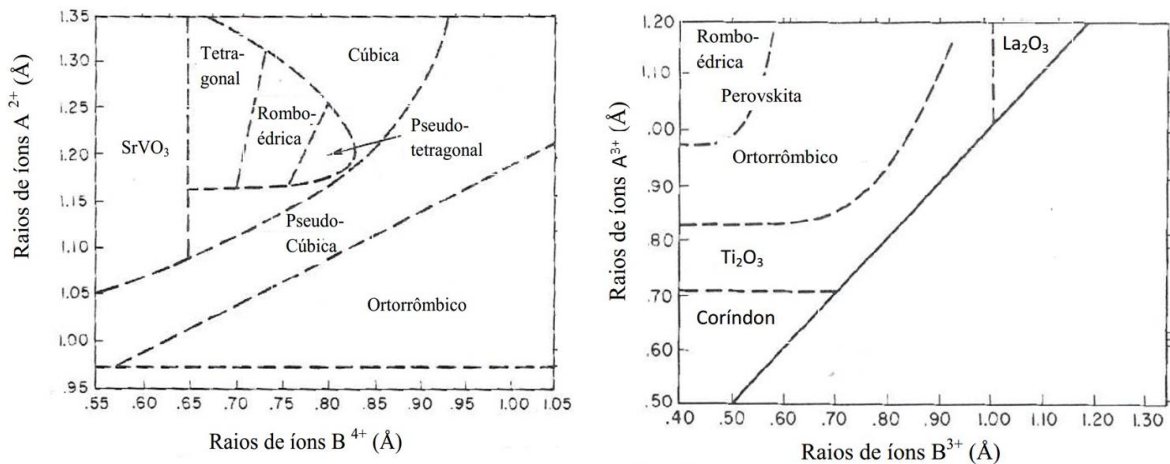


Figura 2: Classificação das estruturas dos compostos do tipo perovskitas com formulação e composto $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$. Figura adaptada de Galasso *et al.* [4].

Além dos raios iônicos e das valências dos elementos envolvidos nos compostos, sabe-se que os óxidos com estruturas perovskitas tendem a sofrer uma transição estrutural com o aumento da temperatura. Onde em altas temperaturas a simetria tende a aumentar e o composto tende a apresentar uma estrutura cúbica [18].

1.2 Propriedades magnéticas

Os materiais com propriedades magnéticas são conhecidos desde a antiguidade, o primeiro material magnético conhecido pelo homem com propriedades magnéticas foi o composto (Fe_3O_4) cujo nome magnetita foi atribuído a uma região na Grécia chamada Magnésia, onde o elemento era encontrado. Este fenômeno despertou muita curiosidade por atrair de forma “misteriosa” outros materiais ferrosos.

As propriedades magnéticas dos materiais são produzidas pelos elétrons dos átomos, e estão associados ao spin e ao momento angular orbital. O núcleo também possui momentos magnéticos, porém é muito pequeno quando comparado ao dos elétrons e quase sempre pode ser desprezado [19,20]. O momento magnético de um elétron é igual a $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ que é equivalente a um magnéton de Bohr (μ_B). O momento magnético de spin possui valores de $\pm \mu_B$ e o momento orbital pode ser dado por $m_l \mu_B$, onde m_l é o número quântico magnético do elétron [19,20].

Os momentos magnéticos dos átomos se comportam como dipolos magnéticos e podem se acoplar com o campo magnético externo, produzindo uma magnetização coletiva no material. As propriedades magnéticas dos materiais são descritas através da seguinte equação [21]:

$$B = \mu_0(H + M), \quad \text{Eq 2}$$

Sendo B é a indução magnética, H é o campo magnético externo, M a magnetização do material e μ_0 a permeabilidade no vácuo. A magnetização do material pode ser definida como [20]:

$$M = \frac{\sum m}{V}, \quad \text{Eq 3}$$

sendo V é o volume do material analisado e m é o momento magnético. Uma vez que segundo o princípio da exclusão de Pauli elétrons que ocupam o mesmo orbital terão spins invertidos e o momento resultante é nulo. Sendo assim, o momento magnético de um material é atribuído apenas aos elétrons desemparelhados [19,20].

As propriedades magnéticas dos materiais também podem ser quantificadas pela resposta magnética do material quando submetido a um campo magnético externo, esta grandeza é denominada de susceptibilidade magnética sendo dada por [20,21]:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad \text{Eq 4}$$

Em alguns materiais os momentos magnéticos podem se alinhar mesmo na ausência de um campo externo aplicado, isto se dá devido à presença de uma forte interação entre os momentos magnéticos denominada de interação de troca “do inglês- Exchange interaction” que são responsáveis pelo ordenamento de longo alcance dos momentos magnéticos abaixo de uma temperatura crítica.

A interação de troca surge devido à repulsão eletrônica e o princípio de exclusão de Pauli, no qual afirma que dois elétrons (férmions) idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico. Nesse caso, os momentos magnéticos associados aos spins devem apresentar valores distintos: $+\mu_B$ “spin up” e $-\mu_B$ “spin down”. De modo geral, a interação de troca entre os spins pode ser descrita através do hamiltoniano de Heisenberg dado por [20]:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j, \quad \text{Eq 5}$$

sendo S_i e S_j , são spins adjacentes, e J_{ij} é a integral ou constante de troca, que representa a interação entre os momentos magnéticos dos spins S_i e S_j . O sinal da constante de troca define o tipo de acoplamento entre os momentos magnéticos. Quando J_{ij} é negativa os momentos magnéticos se acoplam antiparalelamente resultando em um ordenamento antiferromagnético. Quando J_{ij} é positivo os momentos magnéticos se acoplam no mesmo sentido resultando em um ordenamento ferromagnético [22].

As interações de troca ainda podem ocorrer de forma direta ou indireta. A troca direta ocorre através de dois íons magnéticos próximos. Enquanto que a troca indireta é dada através de dois íons magnéticos intermediada por um íon não magnético. A interação de troca indireta, pode ser classificada como: super troca e dupla troca [21,23]. Na interação de super troca, pode gerar acoplamentos antiferromagnéticos ou ferromagnéticos a depender da forma como os spins se arranjam na rede, ocasionando as seguintes situações [24]:

- Se houve interação de orbitais semipreenchidos com ângulos de 180° há um ordenamento antiferromagnético;

- Se houver interação entre orbitais semipreenchidos com ângulos de 90° o ordenamento é ferromagnético;
- Se houver interações de um orbital semipreenchido e um orbital vazio, haverá um ordenamento ferromagnético.

Existe ainda a interação de troca indireta por dupla troca, na qual sempre haverá um ordenamento do tipo ferromagnético. Essa interação é dada através de elementos magnéticos, havendo uma troca de elétrons de um composto para outro através de um elemento não magnético [25].

Os ordenamentos magnéticos: ferro, ferri, ou antiferromagnético são obtidos abaixo de uma temperatura de transição. Usualmente os momentos magnéticos apresentam correlação em pequenas regiões denominada de domínios magnéticos. Essa região é separada pelas paredes de domínios denominada também de parede Bloch [19,20]. As orientações dos domínios variam em função do campo externo, e o tamanho dos domínios depende de fatores microestruturais. Quando aplicado um campo externo, os domínios vão se alinhando ao campo magnético externo. A medida que o campo externo aumenta, mais domínios vão se alinhando ao campo até que todos os domínios se alinhem da mesma forma.

Diante de um campo magnético externo os materiais apresentam respostas diferentes a depender do tipo de interação que há entre os spins. Os principais são: o diamagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo [21,20]:

Diamagnéticos:

Os materiais diamagnéticos não possuem spins desemparelhados, o momento magnético resultante nestes materiais é nulo. Na presença de um campo magnético externo pode ser observado uma magnetização resultante contrária ao campo magnético externo, como mostrado na Figura 3, que está relacionado com a lei de Lenz, que afirma que a variação no fluxo magnético dá origem a uma corrente induzida no material, que por sua vez gera um fluxo magnético no sentido oposto ao campo magnético aplicado.

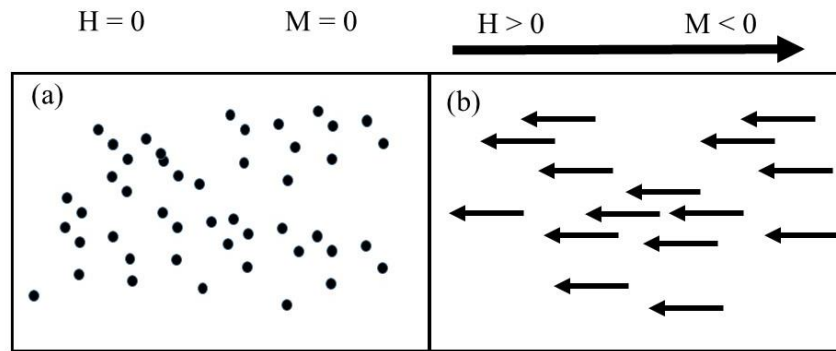


Figura 3: Representação dos elementos diamagnéticos sem campo magnético externo aplicado (a), e com campo aplicado (b).

Possuem susceptibilidade magnética negativa e na maioria dos casos, independente da temperatura. Exemplo de materiais diamagnéticos: gases nobres, água, moléculas diatômicas de H_2 e N_2 . Todos os materiais apresentam diamagnetismo, entretanto a magnetização resultante nestes materiais é muito menor que a magnetização presente nos materiais paramagnéticos ou nos materiais com ordenamento magnético, sendo em muitos casos desprezível [20,21]. Os materiais supercondutores, no entanto, possuem um diamagnetismo perfeito com a resposta magnética igual ao campo magnético externo, desde que este não seja muito intenso. A identificação de um elemento diamagnético pode ser feita através da susceptibilidade negativa em função da temperatura com pode ser visto na Figura 4.

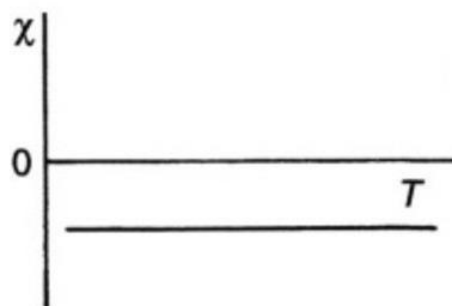


Figura 4: Representação da susceptibilidade magnética de um material diamagnético. Figura adaptada de Buschow [23].

Paramagnéticos

Materiais paramagnéticos são caracterizados pela presença de momentos magnéticos não interagentes, sendo distribuídos aleatoriamente no volume do material e na ausência de um

campo magnético externo apresenta uma magnetização resultante nula. Quando um campo magnético externo é aplicado, os momentos magnéticos se alinham na direção do campo resultando em uma susceptibilidade positiva como pode ser visto na Figura 5.

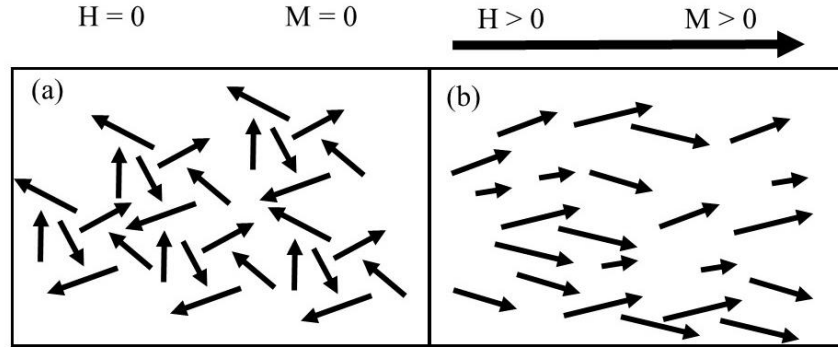


Figura 5: Representação de um material paramagnético sem campo aplicado (a), com um campo aplicado (b)

Dentre os materiais paramagnéticos temos os óxidos diatômicos como o O_2 e o NO . Em altas temperaturas todos os materiais se comportam como um composto paramagnético. A susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos pode ser descrita pela lei de Curie dada por [21]:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad \text{Eq 6}$$

A caracterização das propriedades magnética desses materiais pode ser dada através das curvas do inverso da susceptibilidade com a temperatura, como é apresentada na Figura 6.

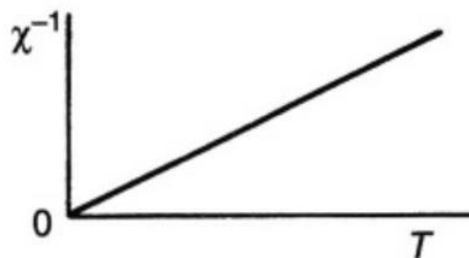


Figura 6: Representação da curva de magnetização (a) e do inverso da susceptibilidade magnética (b) para materiais paramagnéticos. Figura adaptadas de Buschow [23]

Ferromagnético

Materiais com ordenamento ferromagnético apresentam spins desemparelhados que interagem entre si por meio da interação de troca, que é positiva e é responsável por alinhar os momentos magnéticos paralelamente abaixo de uma temperatura crítica (temperatura de Curie) mesmo na ausência de um campo magnético. A Figura 7 mostra que mesmo na ausência de um campo magnético externo os spins se alinham paralelamente e desta forma apresentam valores positivos e elevados para a magnetização e susceptibilidade.

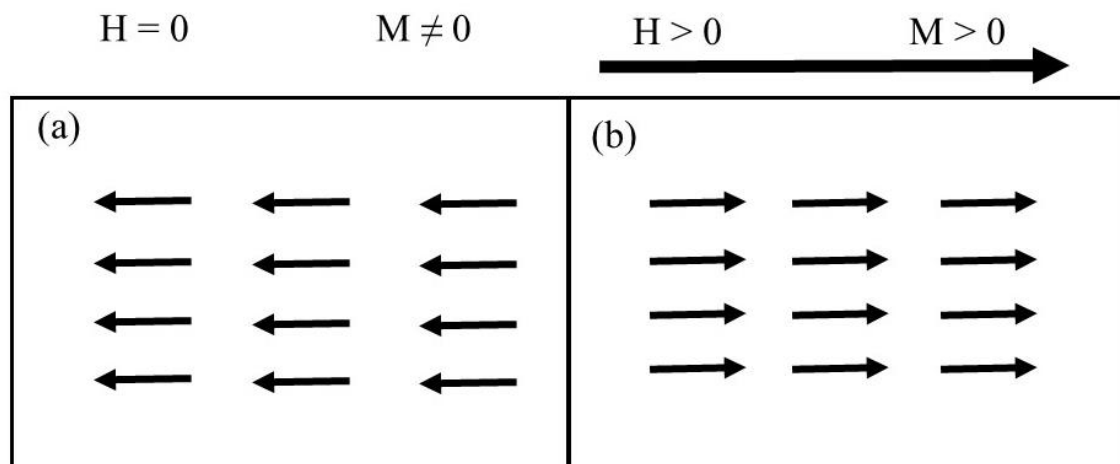


Figura 7: Representação dos momentos magnéticos de um material ferromagnético, sem um campo externo (a), quanto aplicado um campo magnético (b).

Em temperaturas acima da temperatura de Curie os materiais perdem sua interação de longo alcance e passam a se comportar como um paramagnético [20,21,23]. O comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade para um material ferromagnético é mostrado na Figura 8.

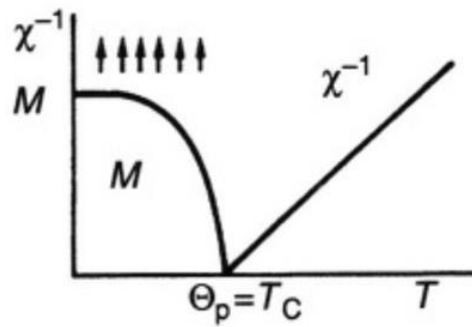


Figura 8: Representação das curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade magnética para materiais ferromagnéticos. Figura adaptada de Buschow [23]

Os materiais ferromagnéticos também apresentam uma histerese na curva da magnetização em função do campo magnético como mostra a Figura 9. Ao aplicar um campo magnético sobre um material que apresenta um ferromagnetismo a sua magnetização aumenta até uma magnetização máxima chamada de saturação (M_s). Nesse ponto todos os domínios magnéticos estão alinhados na direção do campo. Ao retirar o campo magnético externo o material ainda apresenta uma magnetização, permanecendo magnetizado, esse ponto é chamado de magnetização remanente (M_r). Invertendo o valor do campo magnético externo o material passa a perder a sua magnetização, de tal forma que o material é totalmente desmagnetizado somente quando aplicado um campo no sentido inverso no valor do campo coercitivo (H_c), a partir de então o material pode ser magnetizado no sentido inverso até sua magnetização de saturação negativa [20]

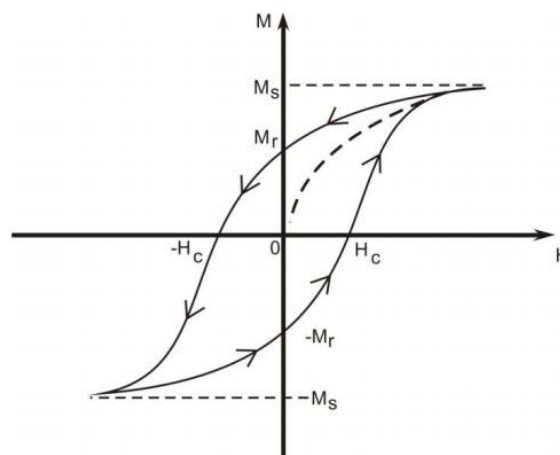


Figura 9: Curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos [20].

Ferrimagnético

Materiais ferrimagnéticos apresentam duas ou mais redes colineares, onde os momentos magnéticos das diferentes redes possuem intensidades diferentes e acoplados antiparalelamente, desta forma o material exibe um momento magnético resultante diferente de zero. Quando aplicado um campo magnético externo, o momento magnético resultante tende a se alinhar a este campo, fazendo com que o material apresente características semelhantes as de um material ferromagnético, como pode ser visto na Figura 10 [20,23].

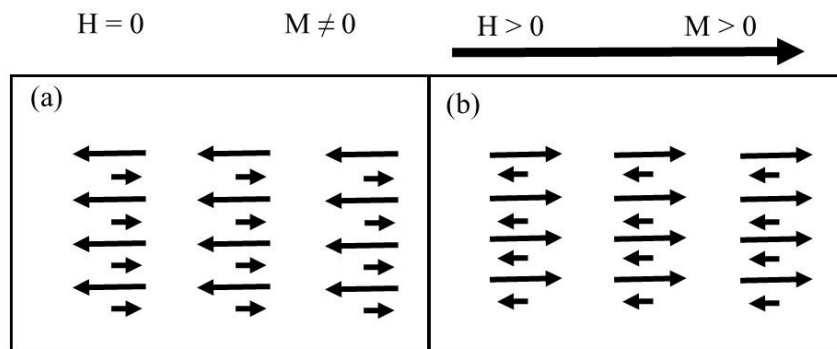


Figura 10: Representação dos momentos magnéticos de materiais ferrimagnéticos sem campo externo aplicado (a), com campo magnético externo (b).

A caracterização magnética de um material com ordenamento ferrimagnético pode ser dada através de curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Como pode ser visto na Figura 11, o que distingue o ordenamento ferromagnético do ordenamento ferrimagnético é a concavidade da curva do inverso da susceptibilidade na região paramagnética ao se aproximar da temperatura de transição.

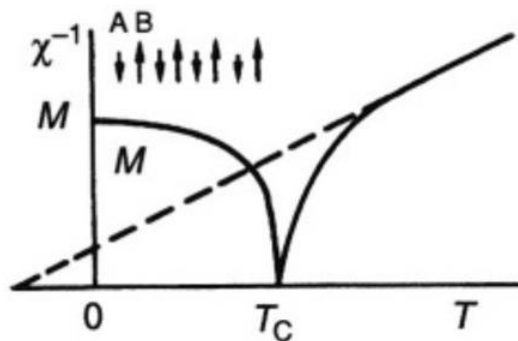


Figura 11: Curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura características de materiais ferrimagnéticos. Figura adaptada de Buschow [23].

Antiferromagnético

Nos materiais antiferromagnéticos os momentos magnéticos se alinham antiparalelamente fazendo com que em condições ideais e a zero Kelvin a sua magnetização resultante seja nula como pode ser visto na Figura 12. Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente a este campo fazendo com que seja observado susceptibilidade pequena e positiva, fora das condições ideais.

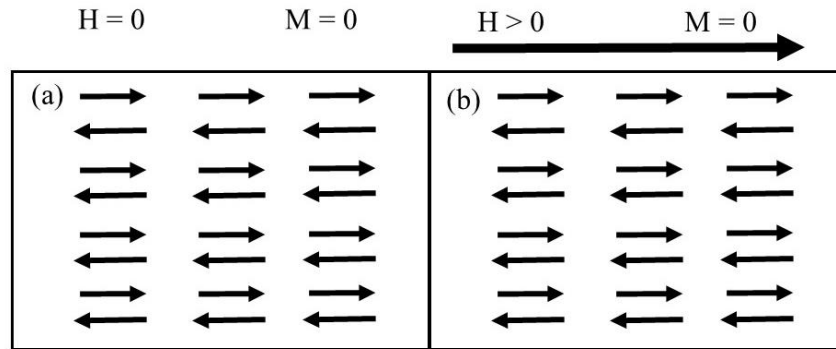


Figura 12: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético sem campo magnético aplicado (a), com campo magnético aplicado (b).

As configurações dos momentos magnéticos podem formar diversos tipos de arranjos antiferromagnéticos, os principais são mostrados na Figura 13 [22]

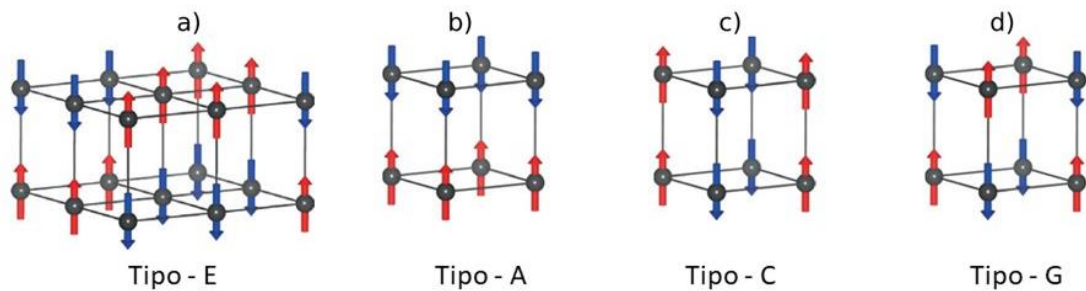


Figura 13: Representação dos tipos de antiferromagnetismo. Figura adaptada de Bousquet *et al.* [22]

Há uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel (T_N), acima dessa temperatura os momentos magnéticos perdem a interação de longo alcance comportando-se como um material paramagnético obedecendo a lei de Curie-Weiss com valor da temperatura de Weiss (θ) negativo. Na região paramagnética a curva é descrita pela equação [20]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad \text{Eq 7}$$

As propriedades magnéticas dos materiais antiferromagnéticos são descritas pelas curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, como pode ser visto na Figura 14.

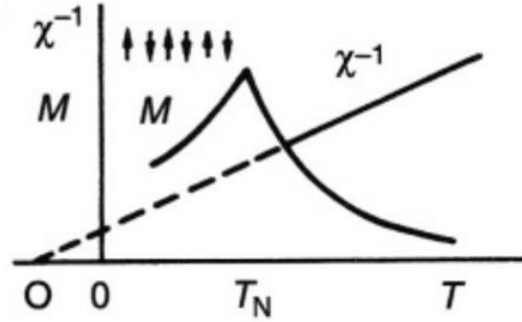


Figura 14: Curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura características de materiais antiferromagnético. Figura adaptada de Buschow [23].

Alguns materiais antiferromagnético apresentam, além da interação de troca, uma outra interação que faz com que os momentos magnéticos não sejam completamente colineares [22], em alguns casos havendo a formação de um momento fraco ferromagnético deixando de ser totalmente antiferromagnéticos. Essa interação é chamada de interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) a qual é representada o Hamiltoniano da seguinte forma [26]:

$$H_{DM} = - \sum_{ij} D_{ij} \cdot (S_i \times S_j), \quad \text{Eq 8}$$

sendo D_{ij} representa a interação de Dzyaloshinskii-Moriya. O hamiltoniano total fica:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j + D_{ij} \cdot (S_i \times S_j), \quad \text{Eq 9}$$

A interação DM é uma interação de troca anisotrópica, ela compete diretamente com as interações de troca isotrópica criando um *canted* nos spins no material antiferromagnético [22].

Materiais multiferróicos

Os materiais multiferróicos são caracterizados por apresentar dois ou mais ordenamentos ferroicos que estão relacionados a ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade. Atualmente admite-se que qualquer material que apresente uma polarização elétrica e um ordenamento magnético de longo alcance são considerados multiferróicos magnetoelétricos [27,28,29,30,31]. Os tipos de materiais multiferróicos mais estudados são os [30]:

- Magnetoelétricos: caracterizado por apresentar uma relação entre a magnetização e o campo elétrico ou entre a polarização elétrica e o campo magnético;
- Piezoelétrico: caracterizados por apresentar uma relação entre a deformação mecânica e um campo elétrico aplicado;
- Piezomagnético: caracterizados por apresentar uma relação entre uma deformação mecânica e o campo magnético aplicado.

Dentre os materiais multiferróicos os materiais com acoplamento magnetoelétrico tem despertado o interesse na comunidade científica, devido a imensa quantidade de aplicação tecnológicas que podem desenvolver com estes materiais resultando em dispositivos mais velozes e eficiente energeticamente. Dentre elas podemos citar o uso em sensores e memórias RAM, spintrônica [32,33,34,35,36].

Muitos materiais ferroelétricos apresentam uma estrutura do tipo perovskita ABO_3 . Durante muitos anos acreditou-se que para observar uma polarização elétrica seria necessário que não houvesse elétrons desemparelhados na camada d do elemento no sítio B dos óxidos com estrutura perovskita, isso tornaria possível obter uma hibridização deste íon com a camada p do oxigênio. Provocando um deslocamento dos íons no sítio B, quebrando a simetria espacial dos octaedros BO_6 e consequentemente resultando em uma polarização elétrica nestes materiais. Contudo, o fato de não existir elétrons livres na camada d impede o aparecimento do magnetismo sendo assim condições excludentes para observação de ferroeletricidade e de ferromagnetismo em um mesmo material [30,31,37].

Além disso do ponto de vista da simetria, os materiais ferroelétricos são caracterizados por não apresentar uma inversão espacial apesar de possuir uma inversão temporal, enquanto que materiais ferromagnéticos não apresentam inversão temporal e possuem uma simetria de inversão espacial [27,38]. Devido à presença destas supostas incompatibilidades, acreditava-se não haver materiais com ambas características, o que dificultou o desenvolvimento dessa área no século XX. Entretanto, sabe-se atualmente que há diversos materiais que apresentam sim

ambas as características. A descoberta de outros mecanismos para obtenção de ordenamento ferroelétricos fez com que os estudos em materiais multiferróicos magnetoelétricos fossem retomados e possibilitou a descoberta de vários materiais com estas propriedades.

Atualmente é conhecido diversos mecanismos para a obtenção de materiais multiferróicos. Uma forma de obter matérias multiferróicos é quando a ferroeletricidade e magnetismo estão em íons diferentes como por exemplo o $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [39] no qual o grupo BO_3 apresenta a ferroeletricidade, enquanto que os íons de Fe^{3+} são magnéticos [37,40]. Temos ainda materiais que apresentam no sítio A íons com elétrons na camada de valência que não participam das ligações químicas e favorecem a quebra de simetria espacial e favorecendo uma polarização elétrica como é o caso do BiFeO_3 [37,40,41,42].

Materiais com diferentes valências apresentam um ordenamento de carga não simétrico, provocando a ferroeletricidade. Como é o caso do LuFe_2O_4 no qual o grupo de Fe_2O_3 é formado por duas redes triangulares onde uma apresenta íons Fe^{3+} enquanto que na outra há íons de Fe^{2+} , essa configuração provoca uma diferença de carga eletrônica e por sua vez uma polarização elétrica nestes materiais [43,44].

Uma possibilidade de criação de ferroelétrica através das inclinações (*tilting*) dos blocos de BO_5 como é o caso do YMnO_3 [45] no qual o material tem uma inclinação no poliedro de MnO_5 originando assim a ferroeletricidade. Enquanto que o ordenamento magnético é gerado pelos íons de Mn^{3+} [40,37].

Há também o caso de materiais multiferróicos onde a polarização elétrica e o ordenamento magnético são dados por fontes diferentes. Entretanto há uma série de matéria onde a multiferroicidade é proveniente da mesma fonte de íons. Como é o caso do TbMnO_3 e TbMn_2O_5 no qual o ordenamento magnético é do tipo spin senoidal entre 28 K e 41 K como pode ser visto a representação na Figura 15. Nessa faixa de temperatura todos os spins estão na mesma direção, mas a magnitude varia de forma senoidal. Abaixo de 28 K a estrutura magnética muda o seu formato passando a apresentar um formato helicoidal de tal forma que cada spin juntamente com os primeiros vizinhos produzem uma polarização unidimensional como pode ser visto uma representação na Figura 15 [37,40,46,47,48].

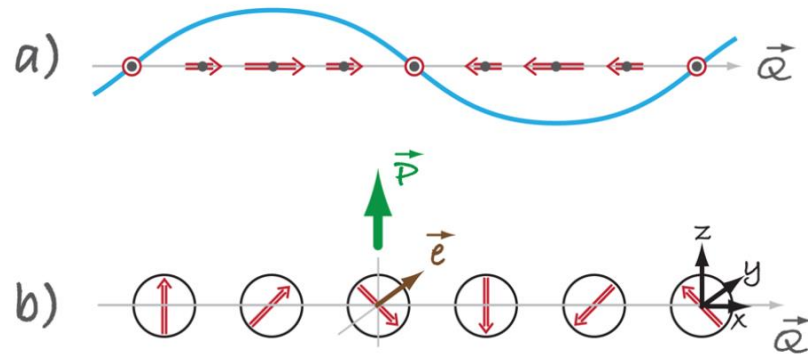


Figura 15: Representação de um ordenamento magnético do tipo spin senoidal (a) e de um ordenamento do tipo helicoidal (b). Figura adaptada de Khomski *et al.* [37].

1.2.1 Magnetização reversa

O fenômeno da magnetização reversa (MR) ocorre quando o momento magnético resultante do material está direcionado no sentido contrário ao campo magnético aplicado, resultando em uma magnetização espontânea negativa em determinada faixa de temperatura. MR é um comportamento não usual, dado que materiais que apresentam momento magnético diferente de zero tendem a se alinhar ao campo externo apresentando magnetização positiva.

A MR pode ser identificada através do cruzamento do eixo de magnetização, da região positiva para a negativa em uma certa temperatura. O ponto onde a curva de magnetização cruza o eixo zero é denominado temperatura de compensação (T_{comp}). Nesse ponto a magnetização é nula, de tal forma que os momentos magnéticos das redes se anulam.

A MR foi verificada experimentalmente em 1953 por Gorter *et al.* [49] no composto $\text{LiFe}_{2,5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. Recentemente, Kumar *et al.* [50] apresentaram um artigo de revisão com uma série de materiais que possuem MR, indicando os possíveis mecanismos que causam a magnetização negativa, e propõe uma classificação baseado nas origens da MR sendo:

- Acoplamento negativo entre subredes ferromagnéticas;
- Acoplamento negativo entre subredes antiferromagnéticas *canted*;
- Acoplamento negativo entre subredes de ferromagnéticas, antiferromagnéticas *canted* e paramagnéticas;
- Diferença dos momentos de spin e orbital;
- Acoplamento interfacial entre ferromagnético e antiferromagnético.

Desta forma é possível concluir que a MR ocorre quando duas ou mais subredes ou *clusters* magnéticos competem entre si [50]. Ainda não é totalmente claro a origem da

magnetização reverter em diversos materiais, dada a variedade de configurações nas quais esse fenômeno pode ocorrer. Por isso, há uma necessidade de mais trabalhos experimentais e teóricos explorando este fenômeno nos materiais.

A MR tem sido observada em materiais do tipo perovskita ABO_3 , a partir de interações entre os íons magnéticos no sítio A e no sítio B. Esse tipo de comportamento foi observado nas curvas FC dos compostos $La_{1-x}Gd_xMnO_3$ [51] para $x = 0,25, 0,5$ e $0,75$ com um campo magnético externo de 10 Oe. Segundo os autores a MR ocorre devido as interações dos elétrons das camadas 3d-4f dos sítios A e B, respectivamente. De tal forma que os spins do Gd se acoplam antiparalelamente aos momentos dos spins de Mn. Essa mesma lógica foi usada para explicar a MR nos compostos $Nd_{0,96}Ce_{0,04}MnO_3$ [52], $SmMnO_3$ [53], $SmFeO_3$ [54], $HoCrO_3$ [55], $CeCrO_3$ [56], $La_{1-x}Gd_xMnO_3$ [51] $RFeO_3$ e $RCrO_3$ [57].

Amostras de $Ni(Cr_{1-x}Al_x)_2O_4$ apresentam MR nas curvas de FC para $x = 0,1$ sobre um campo magnético externo de 500 Oe, a temperatura de compensação neste composto é em torno de 40 K. Este composto também apresentam uma transição estrutural indo de tetragonal para cúbica com o aumento da quantidade de Al. Segundo os autores, todas as mostras apresentaram um comportamento do tipo ferrimagnetismo com uma diminuição da temperatura de ordenamento magnético com o aumento da quantidade de Al, isto ocorre devido ao enfraquecimento das interações de troca. A causa da MR seria por conta das diferenças das temperaturas de transição nas duas subredes das amostras [58].

A MR também tem sido observada em óxidos com estrutura perovskita que possuem uma competição magnética entre íons situados no sítio B mesmo que os elementos do sítio A não apresentem resposta magnética. Billoni *et al.* [59] fizeram simulações de Monte Carlos para amostras de $RFe_{1-x}Cr_xO_3$ para $R = Y$ e Lu . Ambas as amostras apresentaram um ordenamento antiferromagnético com um fraco ferromagnetismo devido ao *canted* ocasionado pela interação de Dzyaloshinskii-Moriya. As Análises da simulação indicaram que a MR ocorre devido: as diferentes temperaturas de transição para os íons de Fe^{3+} e Cr^{3+} e ao fato do Fe^{3+} se alinhar em direção ao campo magnético enquanto que a momento magnético devido ao Cr^{3+} direciona-se contrário ao campo magnético externo. Em baixas temperaturas a contribuição da magnetização do Cr^{3+} torna-se maior que a do Fe^{3+} . Mao *et al.* [60] identificaram MR no composto $YFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$. Foi possível observar que a MR pode ser destruída com o aumento do campo magnético como pode ser visto na Figura 16.

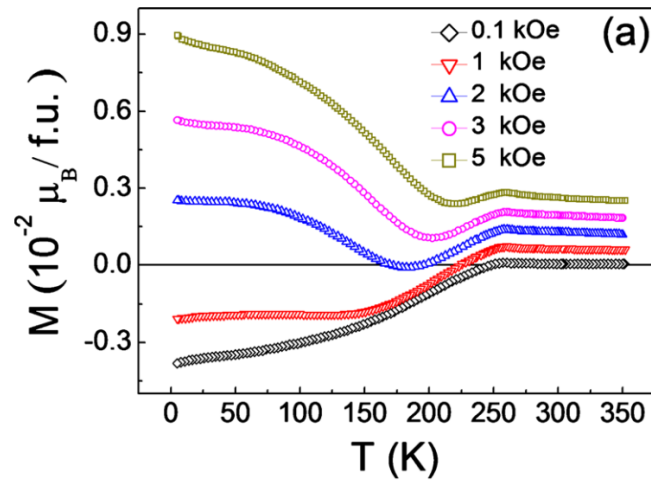


Figura 16: Curvas de FC sobre de 0,1 a 5 kOe para amostra de $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ apresentadas por Mao et al. [60]

Vijayanandhini *et al.* [61] estudaram MR nas amostras de $(\text{La}_{1-x}/2\text{Bi}_{x/2})(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ para $0 \leq x \leq 1$. As amostras apresentam uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$. Segundo os autores, a MR é causada pelo acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos dos *clusters* ou domínios de Fe e Cr como pode ver visto na Figura 17, onde apresenta *clusters* de ferro e cromo cujo fraco ferromagnetismo se alinham antiparalelamente. Também foi observado uma diminuição da temperatura de compensação com o aumento da quantidade de Bi^{3+} .

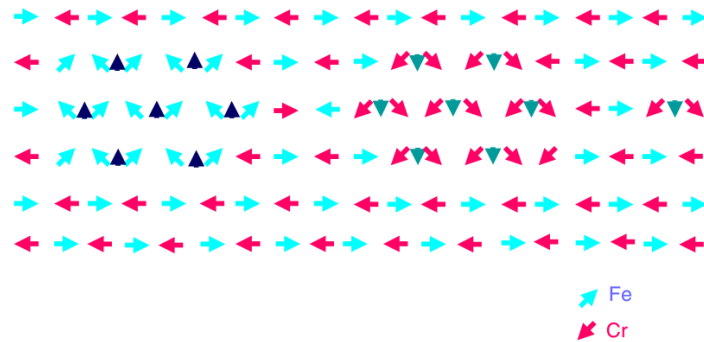


Figura 17: Representação dos momentos magnéticos da amostra de $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ responsáveis pelo MR discutida por Vijayanandhini *et al.* [61].

Outros estudos também têm observado a MR devido a competição entre diferentes íons magnéticos localizados no sitio B da estrutura. Na perovskita A_2FeCrO_6 sendo A um elemento diamagnético, a MR ocorre devido as competições entre as interações superexchange Fe-O-Fe,

Cr-O-Cr e Fe-O-Cr e as interações de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) como é o caso do $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [60,62,63] $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [64].

Ainda assim é possível ter MR quando há um elemento magnético no sítio A e existir uma competição dos momentos magnético no sítio B. Como é o caso do $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ [65] Segundo os autores a MR é causada pela competição direta entre elementos do sítio B juntamente com o elemento do sítio A.

Shi *et al.* [66] identificaram magnetização reversa em $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Segundo os autores, a MR é originada por causa da competição entre a anisotropia e a interação de DM dada pelo acoplamento antiparalelo do Ho^{3+} e as redes de $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$, como pode ser visto na Figura 18. Além disso, os autores notaram que o aumento da quantidade de Ho^{3+} provoca uma diminuição da T_{comp1} e um aumento em T_{comp2} . Segundo eles, isso ocorre por causa do momento magnético do Ho^{3+} que se alinha a favor do campo magnético externo e contra o campo interno negativo causado pela rede de Fe e Cr.

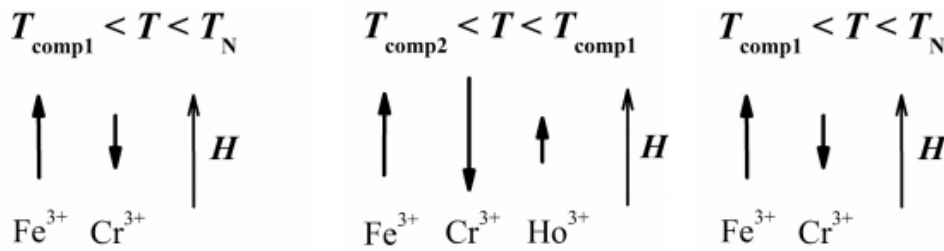


Figura 18: Representação dos momentos magnéticos das amostras de $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [66]

Outros exemplos de amostras que apresentam MR tendo um elemento magnético no sítio A e uma competição magnética no sítio B são: $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [64] $\text{SmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [67]

Amostras de $\text{NdCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ apresentaram MR para $x = 0,1$ e $0,2$ [68]. Segundo os autores a MR é devido a interação dos íons paramagnéticos do Nd^{3+} e Mn^{3+} que interagem com o campo magnético externo e interno gerado pela rede de Cr^{3+} que por sua vez possuem um ordenamento antiferromagnético *canted*. O Nd^{3+} e Mn^{3+} , comportam-se como íons paramagnéticos alinhando-se na direção do campo magnético interno produzido pelos íons de Cr, vale ressaltar que o campo magnético interno é contrariado campo magnético externo. Além disso foi possível perceber que a temperatura de compensação aumenta com a quantidade de Mn passando de 100 K para 175 K indicando que o aumento de Mn^{3+} provoca uma diminuição na interação de troca do ordenamento AFM *canted*, com isso diminuindo a contribuição

magnética do Cr e aumenta a contribuição magnética dos íons paramagnéticos de Mn que produzem uma magnetização negativa, fazendo com que a temperatura onde ocorre a inversão da magnetização cresça. Dessa forma é possível perceber claramente uma forma de manipular as propriedades da MR através da dopagem no sítio B.

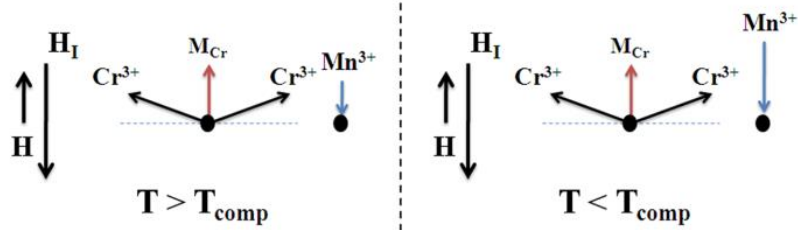


Figura 19: Representação dos momentos magnéticos para a amostra de $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ onde H representa o campo magnético aplicado e H_I representa a componente do campo interno paralela a H segundo Bora *et al.* [69]

Amostra de $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ apresentaram MR nas curvas de FC. Segundo Bora *et al.* [69] o fenômeno é causado pela competição paramagnética do Mn^{3+} na matriz antiferromagnética *canted* do Cr^{3+} sob a influência do campo magnético em sentido negativo devido ao AFM do Cr^{3+} . A representação dos momentos magnéticos da amostra segundo os autores é apresentada na Figura 19. Em medidas de $M \times T$ sobre campo magnético externo variando de 200 Oe a 5000 Oe foi possível notar que a irreversibilidade I_R decresce com o aumento do campo. I_R é dada pela formula:

$$I_R = \frac{\Delta M}{M_{FC}} = \frac{M_{FC} - M_{ZFC}}{M_{FC}}, \quad \text{Eq 10}$$

sendo M_{FC} e M_{ZFC} os valores de magnetização nas curvas de FC e ZFC, respectivamente. Bora *et al.* variaram o valor do campo externo nas curvas de FC notando um deslocamento das curvas para valores positivos. Além disso, o aumento do campo induziu uma diminuição no valor de T_{comp} . A Figura 20 apresenta as curvas de irreversibilidade relativa para diferentes campos.

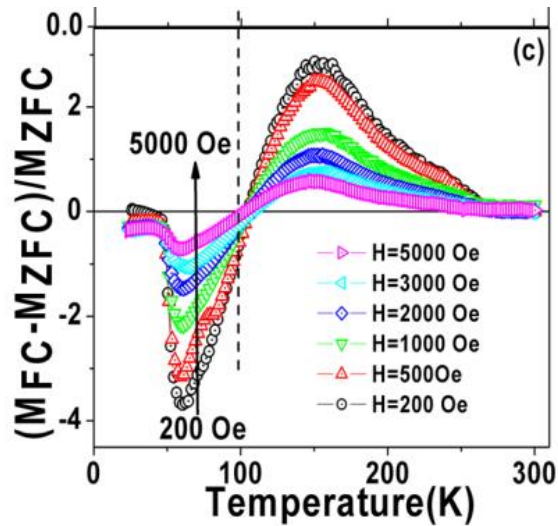


Figura 20: Curvas de Irreversibilidade relativa, obtidas por Bora *et al.*, dada pela Eq 10 da amostra $\text{LaCr}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ sob campo variando de 200 a 5000 Oe. Figura adaptada de Bora *et al.* [69]

Bora *et al.* [70] estudaram amostras de $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ que apresentaram MR para $x = 0,05-0,2$. Segundo os autores a MR nessa amostra também é causada pela competição entre os momentos paramagnéticos do Nd^{3+} e do Fe^{3+} que interagem paramagneticamente e sofrem a influência de um campo negativo proveniente do antiferromagnetismo do Cr^{3+} . Ao realizarem medidas de $M \times T$ para diversos campos perceberam claramente a diminuição da temperatura de compensação em função do campo magnético aplicado, como pode ser visto na Figura 21.

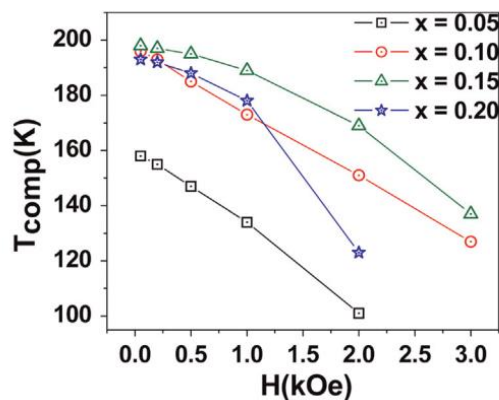


Figura 21: Gráfico da amostra obtida por Bora *et al.* de $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ da temperatura de compensação em função do campo magnético aplicado [70].

A amostra de $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,15 \leq x \leq 0,4$) produzidas por Li *et al.* [71] apresentaram MR. Segundo os autores ela foi causada pelo acoplamento antiferromagnético do fraco ferromagnetismo dos íons $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ juntamente com a interação $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$. Para os autores, a interação $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ seria do tipo ferromagnética e essa seria a causa do aumento do valor negativo da magnetização com o aumento da dopagem de Mn. Além disso, como pode ser visto na Figura 22, medidas de $M \times H$ em 10 K apresentaram um aumento da inclinação das histereses magnéticas com o aumento da quantidade de Mn, fato que os autores atribuíram ao aumento da quantidade da interação ferromagnética entre o Cr^{3+} e o Mn^{3+} .

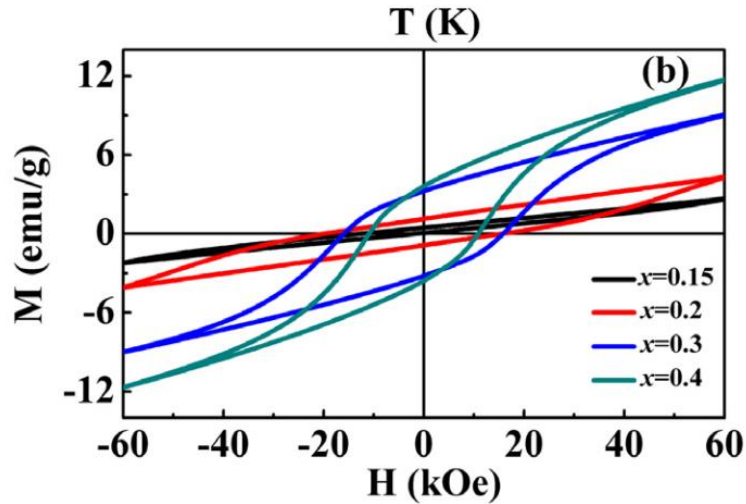


Figura 22: Medidas de $M \times H$, mostrando o aumento das histereses magnéticas das amostras de $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, produzidas por Li *et al.*, com o aumento das quantidades de Mn [71].

Uma conclusão similar é feita no sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, produzida por Mandal *et al.* [72], na qual a MR é causada pelas interações antiferromagnéticas *canted* entre as amostras de Fe-O-Fe e Mn-O-Mn juntamente com as interações magnéticas entre Fe-O-Mn, entretanto não foi especificada pelo autor a interação que existe nessa ligação.

A primeira verificação de MR na amostra de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ foi feita por Azad *et al.* [73]. Análises de refinamento Rietveld mostraram que a amostra apresenta uma estrutura do tipo perovskita ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbmn$. Os íons de Fe e Cr tendem a apresentar valência 3+ no sítio B, e localizam-se de forma aleatória, dado o fato que apresentam raios muito próximos. Este composto apresenta um ordenamento antiferromagnético com temperatura de transição em torno de 265 K [73] e um fraco ferromagnetismo atribuído a interação de DM presente neste material. Entretanto acima da temperatura de Néel a amostra

apresenta um leve momento magnético oriundos dos clusters de íons ainda magnetizados. A contribuição magnética dos clusters só é anulada acima de 550 K.

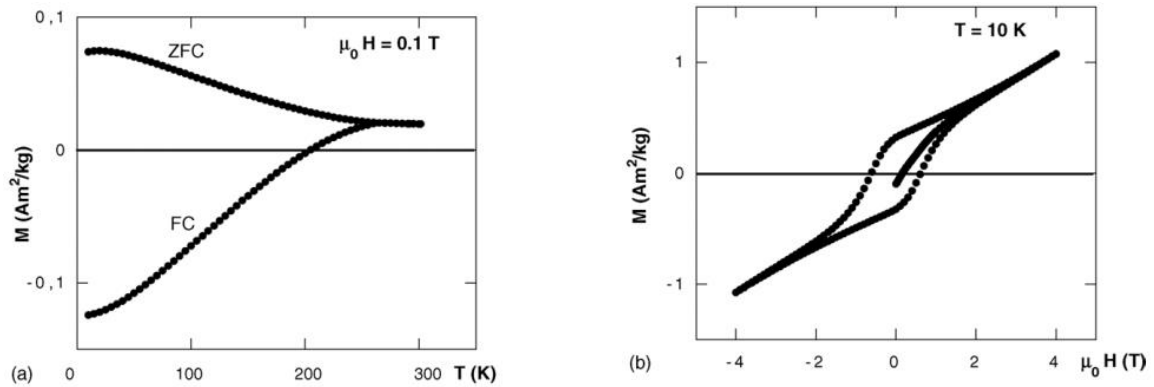


Figura 23: Medidas magnéticas de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ feitas por Azad *et al.* (a) medidas de $M \times T$, apresentam as curvas de FC e ZFC identificando assim o fenômeno de MR nas curvas de FC com T_{comp} próximo de 200 K. (b) medidas de $M \times H$ apresentando um histerese magnética proveniente do antiferromagnetismo com fraco ferromagnetismo.

Azad *et al.* [73] identificou MR na curva FC da amostra de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ sob um campo de $\mu_0 H = 0,1$ T. Ao analisar a curva da Figura 23 é possível perceber um valor de T_{comp} próximo de 200 K. Vijayanandhini *et al.* [61] aplicaram diversos campos na amostra de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ como pode ser visto na Figura 24. Nota-se que o aumento do campo de 0,1 para 0,2 T provocou diversas mudanças nas propriedades magnéticas, dentre elas a diminuição de T_{comp} . Contudo, a partir de campos de 0,3 T foi extinta a MR.

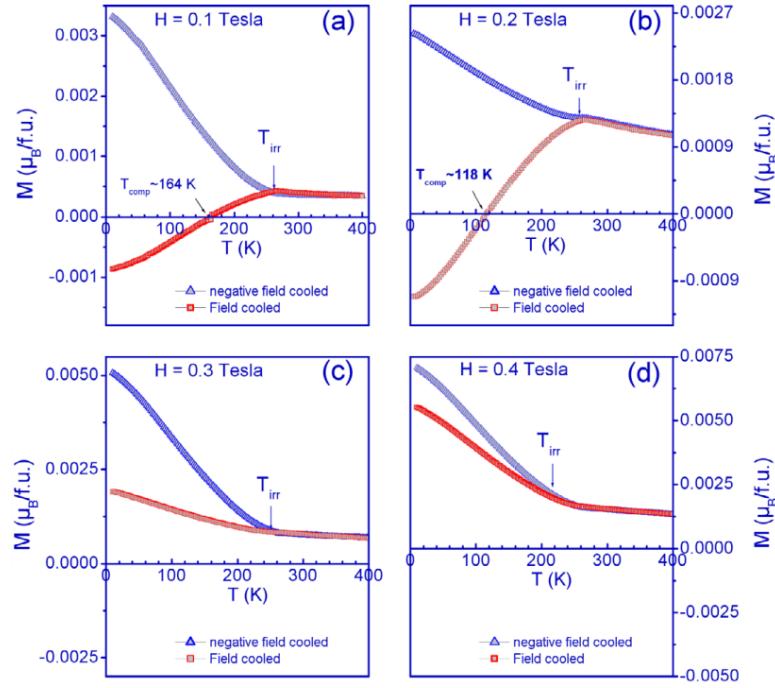


Figura 24: Medidas magnéticas de $M \times T$ apresentadas por Vijayanandhini *et al.* [61] para as amostras de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ para diversos campos.

Bora *et al.* [74] estudaram o fenômeno da MR no composto $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e notaram que ao variar a concentração de Fe e Cr no sítio B acontecia o fenômeno de MR em duas diferentes faixas de dopagens, que foi entre 0,05-0,15 e 0,45-0,5. Segundo os autores, a origem da MR em cada faixa de dopagem se dá por motivos diferentes. No caso de dopagens mais altas de ferro (0,45-0,5) a magnetização reversa é proveniente da competição antiferromagnética *canted* dos íons de Fe^{3+} e Cr^{3+} . O mesmo processo foi discutido nas amostras de $\text{RFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ para $\text{R} = \text{Y}$ e Lu [59], por exemplo. No caso de dopagens mais baixas (0,05 - 0,15) os íons Fe^{3+} se comportam como íons paramagnéticos na matriz de Cr^{3+} . Isso ocorre por haver baixa quantidade de ferro no sítio B e esses ferros estarem aleatoriamente distribuídos, dificultando assim a interação Fe-O-Fe e consequentemente interagindo de forma paramagnética com o Cr^{3+} . Para comprovar isso os autores fizeram ajustes das curvas de magnetização com a equação:

$$M = M_{\text{Cr}} + \frac{C(H_I + H)}{T - \theta_c}, \quad \text{Eq 11}$$

onde M_{Cr} é a magnetização do *canted* de Cr^{3+} , H_I é o campo interno e $C = xC_0$, onde C_0 é a constante de Curie para o Fe^{3+}

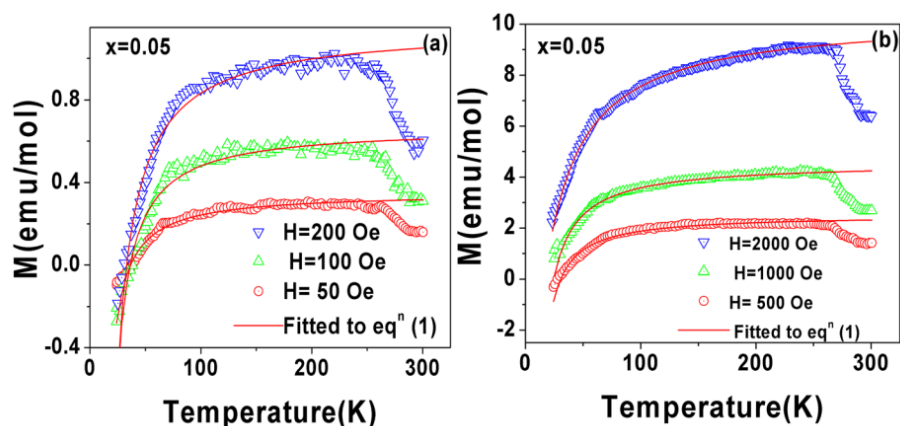


Figura 25: Curvas de FC da amostra de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, produzidas por Bora *et al.* [74], para $x = 0,05$ sobre diversos campos externos e o fit da equação Eq 11.

Com isso os autores concluíram que o Fe^{3+} interage paramagneticamente com a rede AFM do Cr^{3+} . E por sua vez, sofre influência do campo magnético interno negativo causado pelas redes do cromo. Esse comportamento também foi verificado nas amostras de $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [70], $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ [69], $\text{NdCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [70].

Segundo a literatura a MR é um processo intrínseco, exceto para alguns poucos materiais onde esse fenômeno ocorre nas curvas de ZFC [50]. Entretanto, há alguns casos que parecem fugir à regra como é o caso do $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Para alguns autores, foi identificado MR sob um campo externo de 100 Oe [60,63,75]. Contudo, Dahmani *et al.* [76] produziu a mesma amostra sobre o mesmo campo e ela não apresentou o fenômeno da magnetização reversa. Esse mesmo fenômeno pode ser visto para campos externo de outros valores como por exemplo 1000 Oe, no qual Mao *et al.* [60] identificaram MR enquanto que sobre o mesmo campo na mesma amostra Nair *et al.* [77] não visualizaram a MR.

1.3 Propriedades vibracionais e Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Adolf Gustav Stephan Smekal em 1923. A observação e explicação foi feita por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928. Dado o impacto científico que a descoberta teve, Raman recebeu o prêmio Nobel em 1930. A técnica de espectroscopia Raman tem uma imensa quantidade de aplicações, que vão desde a análise química de fármacos, a utilização em técnicas forenses, análises de autenticidade de obras de artes, dentre outros. A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico de uma

radiação monocromática que interage com um sistema composto de átomos ou moléculas. Com o espectro Raman podemos ver as “transições” vibracionais das moléculas [78].

Quando uma radiação incide sobre a matéria, pode haver uma absorção ou o espalhamento desta. A radiação pode ser absorvida quando a energia do fóton é igual a diferença de energia entre estados de energia do sistema. Quanto ao espalhamento, este pode ser elástico também chamado de espalhamento Rayleigh ou inelástico também conhecido como espalhamento Raman. Ao incidir uma radiação monocromática com energia dada por [79]:

$$E_i = \hbar\omega_i, \quad \text{Eq 12}$$

o espalhamento Raman é caracterizado por mudar a energia do fóton incidente pela interação deste com os átomos e moléculas do sistema. Através da interação os fótons incidentes podem absorver ou ceder energia ao sistema. Quando o fóton perde energia para o sistema, há uma diminuição da frequência do fóton espalhado e sua energia é dada por [79]:

$$E_e = \hbar(\omega_i - \omega_e), \quad \text{Eq 13}$$

esse tipo de espalhamento inelástico é chamado de espalhamento Stokes.

Quando o fóton absorve energia do sistema, há um aumento da frequência do fóton espalhado e sua energia é dada por [79]:

$$E_e = \hbar(\omega_i + \omega_e), \quad \text{Eq 14}$$

esse espalhamento inelástico é chamado de espalhamento do tipo anti-Stokes. Quando a energia do fóton incidente é igual a energia do fóton espalhado, neste caso houve um espalhamento elástico que é chamado de espalhamento Rayleigh. A Figura 26 representa as possíveis transições que ocorrem quando há espalhamentos dos tipos anti-Stokes, Stokes e Rayleigh em um sistema [78].

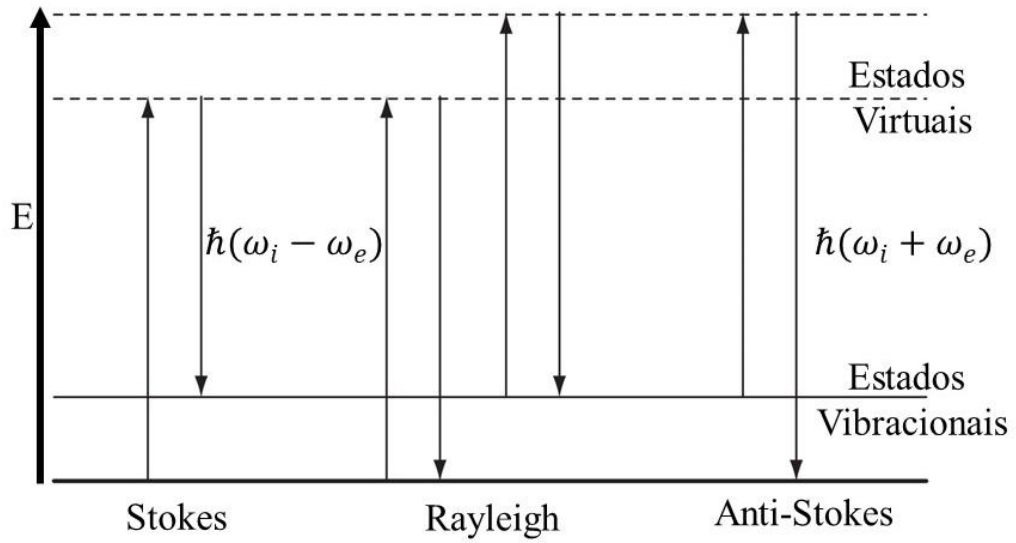


Figura 26: Representação das transições entre os estados reais e virtuais através dos espalhamentos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh.

Em uma análise atômica, o efeito Raman é uma interação do campo elétrico da radiação eletromagnética incidente com a distribuição na nuvem eletrônica do sistema. Quando essa radiação atinge o material, o campo elétrico oscilante induz um dipolo oscilante \vec{P} na nuvem eletrônica do sistema dado por [78,79]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad \text{Eq 15}$$

onde α é a polarizabilidade do sistema, ela representa a resposta dos elétrons, que compõem a nuvem eletrônica, que se manifestam gerando o dipolo elétrico \vec{P} ao incidir um campo elétrico \vec{E} no sistema, ou seja, a polarizabilidade é o grau de espalhamento com a incidência da radiação que indica o nível de afastamento de uma nuvem eletrônica em relação ao núcleo.

Vários parâmetros modulam os modos vibracionais, como por exemplo: a temperatura na qual se encontra o material ou até mesmo a distância entre os átomos ou moléculas. No caso das ortoferritas que é o objeto de estudo deste trabalho, a diminuição dos raios atômicos no sítio A provoca um aumento das distorções da estrutura cristalina, o que resulta na diminuição dos comprimentos de ligação [80], que podem resultar em dois efeitos nos modos vibracionais: o aumento das intensidades e o endurecimento dos modos vibracionais [81]. Com o aumento da temperatura é possível notar algumas mudanças no espectro Raman como por exemplo: uma diminuição no número de onda (deslocamento Raman) e na intensidade dos modos vibracionais

e um aumento da largura a meia altura (FWHK). Isso ocorre porque o aquecimento do sistema tende a amolecer os modos vibracionais [82].

A estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}) apresenta um total 60 modos vibracionais. No qual 24 são ativos em Raman ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$), 25 são ativos em infravermelho ($9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$), 8 são silenciosos ($8A_u$) e 3 são acústicos ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) [83]. Os modos vibracionais de nosso interesse aqui são aqueles ativos na espectroscopia Raman [84,85]:

$$\Gamma_{Raman} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}, \quad \text{Eq 16}$$

é importante citar que a escolha da estrutura a ser analisada altera a nomenclatura dos modos vibracionais. Quando escolhemos o grupo espacial $Pnma$ é usado a Eq 16. Contudo, se for usado o grupo espacial $Pbnm$ que representa a mesma estrutura, porém usando eixos diferentes, os modos vibracionais ativos em Raman serão [82,84,85,86]:

$$\Gamma_{Raman} = 7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}. \quad \text{Eq 17}$$

1.3.1 Acoplamento spin-fônon

Os fônons são um *quantum* de energia de vibração da rede e uma quase-partícula, ou seja, apresenta propriedades de partículas quando interage com outras partículas ou outras quase-partículas. Os fônons se enquadram na classificação de bósons, pois obedecem a estatística de Bose-Einstein e possuem spin inteiro igual a zero [87].

O acoplamento spin-fônon descreve a interação dos modos de vibração da rede com o ordenamento magnético do material. Devido as vibrações na rede, a interação de troca sofre uma variação da rede cristalina, gerando uma tensão na constante de troca chamada de *exchange striction*, ocasionada pela variação das posições de acomodação dos íons envolvidos. Todo esse processo será responsável pela alteração de energia do acoplamento magnético. Além disso, na interação de troca haverá um termo proporcional ao $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ (spin dos íons i e j), no qual, acima da temperatura de transição não há ordenamento magnético e o termo de interação de spins é desprezado, desconsiderando a alteração na integral de troca. Assim, algumas variações na frequência ou intensidade integrada devem ocorrer para $T < T_C$ [88,89].

Diversos estudos têm mostrado que é esperado a existência do acoplamento spin-fônon em quase todos ou até mesmo em todos os materiais multiferróicos [90]. Inicialmente esse tipo de comportamento foi previsto em materiais ferromagnético [91]. E medido experimentalmente

em amostra de $(\text{La}_{0,955}\text{Gd}_{0,005})(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [92]. Poderíamos pensar que todos os materiais que apresentam ordenamento magnético possuem o acoplamento spin-fônon, entretanto isso não é verificado. A identificação do acoplamento spin-fônon pode ser feita através da observação de mudanças anormais nos modos vibracionais em função da temperatura. Essas mudanças podem ocorrer tanto nas frequências como nas intensidades integradas próximas da temperatura de ordenamento magnético. Dado que em materiais magnéticos a variação da frequência ou da intensidade integrada pode ser dada por [88]:

$$\Delta\omega_\alpha(T) = (\Delta\omega_\alpha)_{rede} + (\Delta\omega_\alpha)_{anar} + (\Delta\omega_\alpha)_{ren} + (\Delta\omega_\alpha)_{sp-f\phi}, \quad \text{Eq 18}$$

onde o primeiro termo é referente as mudanças nas frequências devido as variações nas ligações químicas, através de expansões ou contrações na rede. O segundo termo é referente as contribuições anarmônicas na rede. O terceiro termo é devido a efeitos de renormalizações dos estados eletrônicos, e o último é relativo ao acoplamento spin-fônon causada pela modulação da integral de troca e pelas vibrações da rede. Sabe-se que as interações de troca dependem das distâncias entre os íons magnéticos e que por sua vez as vibrações afetam essas interações magnéticas que podem ser uma forma de acoplamento entre os spins e os fônons [90,93].

O acoplamento spin-fônon já foi observado em alguns óxidos com estrutura perovskitas, como no composto YCrO_3 . Sharma *et al.* [94] identificaram acoplamento spin-fônon no composto YCrO_3 através de medidas de Raman em função da temperatura, neste caso eles observaram um deslocamento no número de onda de alguns modos vibracionais como pode ser visto na Figura 27. As anomalias podem ser notadas em torno da 50 K, isso é bem abaixo da temperatura de ordenamento magnético do material que se dá em torno de 142 K. Certamente, o fato das anomalias se apresentarem abaixo da temperatura de transição é algo esperado, como foi discutido anteriormente. Além disso, foi como foi descrito anteriormente, acima da temperatura de ordenamento magnético não será observado nenhuma influência do acoplamento spin fônon. Por isso que acima da temperatura de ordenamento magnético não é observado nenhuma alteração anormal nos modos vibracionais. Estes agora seguem o comportamento esperado para os modos vibracionais com o aumento da temperatura.

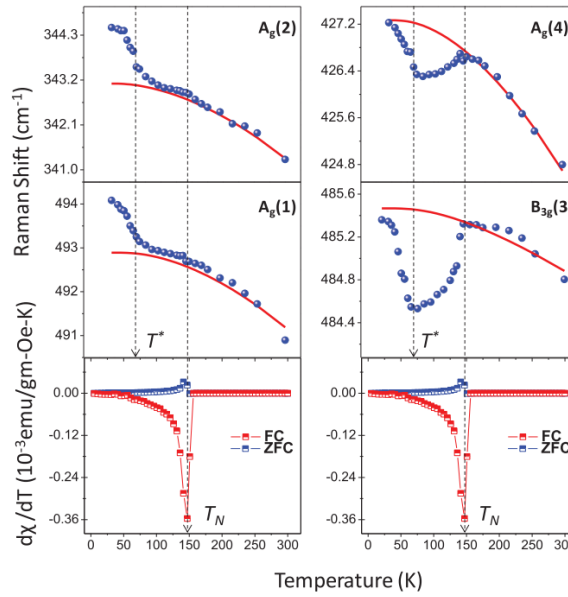


Figura 27: Medidas dos números dos modos vibracionais obtidos na espectroscopia Raman em função da temperatura das amostras de YCrO_3 , juntamente com medidas magnéticas apresentadas por Sharma *et al.* [94].

Haumont *et al.* [90] identificaram a existência de acoplamento spin-fônon no composto BiFeO_3 . Esse fenômeno foi identificado através de alterações no número de onda dos modos vibracionais situados em 315 e 550 cm^{-1} em função da temperatura, como pode ser visto na Figura 28. As anomalias podem ser notadas próximo de 200°C , sendo que a temperatura de ordenamento magnético deste composto está em torno de 370°C .

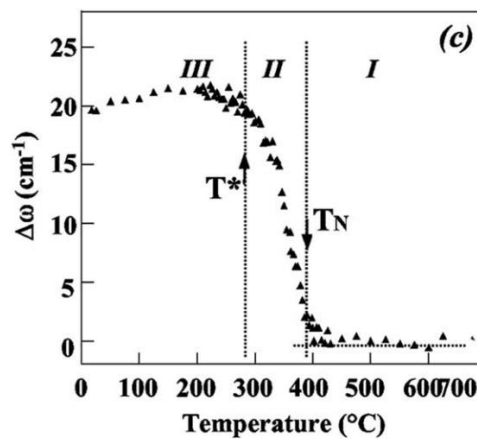


Figura 28: Medidas das variações das frequências dos números de onda para 315 e 550 cm^{-1} em função da temperatura apresentadas por Haumont *et al.* [90].

Em alguns casos é identificado anomalias no número de onda nas medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no exato ponto onde há a transição magnética.

Como é o caso do $\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ em um estudo feito por Patri *et al.* [95], que identificaram uma anomalia no número de onda em função da temperatura em 270 K que é a temperatura de transição magnética da amostra. Segundo os autores isso foi causado por conta do acoplamento spin-fônon que a amostra apresenta.

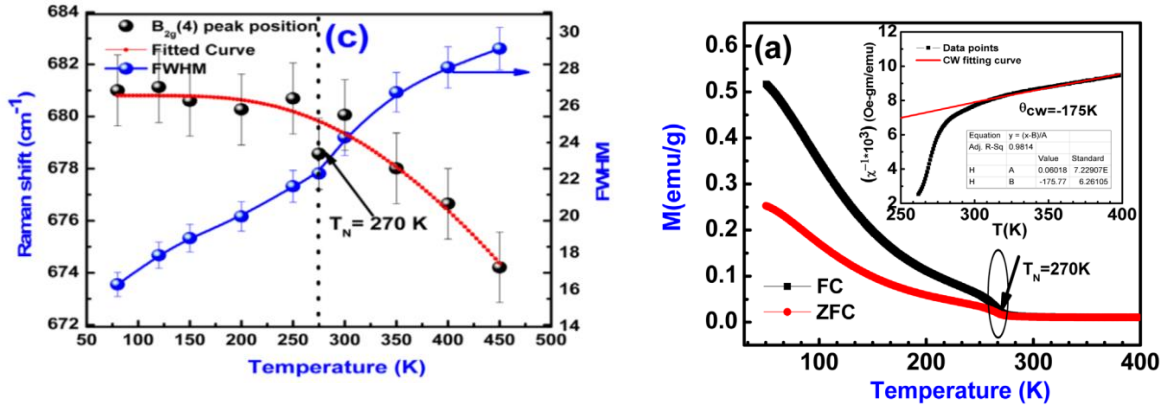


Figura 29: Gráfico dos números de onda e de FWHM das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no composto $\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$ juntamente com medidas magnéticas apresentadas por Patri *et al.* [95].

Silva *et al.* [96] identificaram o acoplamento spin-fônon no composto Y_2CoMnO_6 . Através de medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura foi possível perceber anomalias nos números de onda das amostras e nas intensidades normalizadas como pode ser visto nas Figura 30 e Figura 31. Segundo os autores essas anomalias são causadas pelo acoplamento spin-fônon.

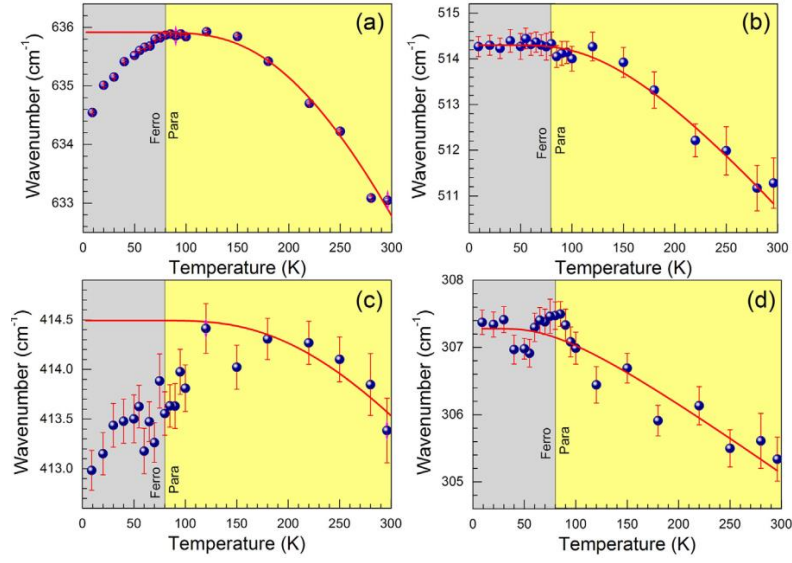


Figura 30: Gráfico dos números de onda das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no composto Y_2CoMnO_6 apresentadas por Silva *et al.* [96]

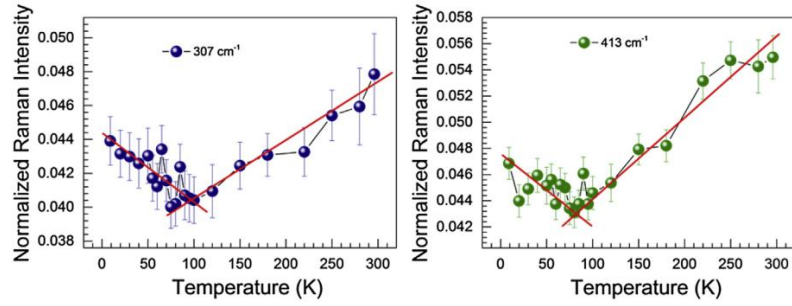


Figura 31: Gráfico das intensidades normalizadas das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no composto Y_2CoMnO_6 apresentadas por Silva *et al.* [96]

As anomalias nas intensidades das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura são ainda pouco discutidas, pois é mais comum perceber as anomalias no deslocamento dos números de ondas. Contudo, há autores que buscam discutir esse fenômeno utilizando ambos os parâmetros. Como é exemplo dos autores Silva *et al.* [96] que identificou mudanças das intensidades dos modos vibracionais em amostra de Y_2CoMnO_6 . Santos *et al.* [97] também observaram anomalias nas intensidades e nos números de onda nas medidas de Raman em função da temperatura no composto $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. Estas anomalias foram atribuídas ao acoplamento spin-fônon. Laverdière *et al.* [98] estudaram amostra de perovskitas ortorrômbica de RMnO_3 para $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Y , e identificaram anomalias nos modos de frequências e de algumas intensidades das amostras isso foi associado a presença do acoplamento spin-fônon nestes materiais.

Anomalias nas intensidades das medidas de Raman têm sido identificada em compostos de BiFeO_3 . Singh *et al.* [99,100] observaram em seus trabalhos um comportamento anômalo nas intensidades das medidas de espectroscopia Raman no composto BiFeO_3 em 140 e 200 K como pode ser visto na Figura 32. Segundo os autores, as anomalias das intensidades do espectro Raman podem ser atribuídas a reorientação de spin. Para chegar a esta conclusão os autores utilizaram a teoria fenomenológica para o espalhamento Raman em materiais magnéticos proposto por Suzuki e Kamimura [101]. A mesma conclusão foi obtida por Cazayous *et al.* [102] ao observar um repentino aumento na intensidade das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura próximo de 140 K neste composto.

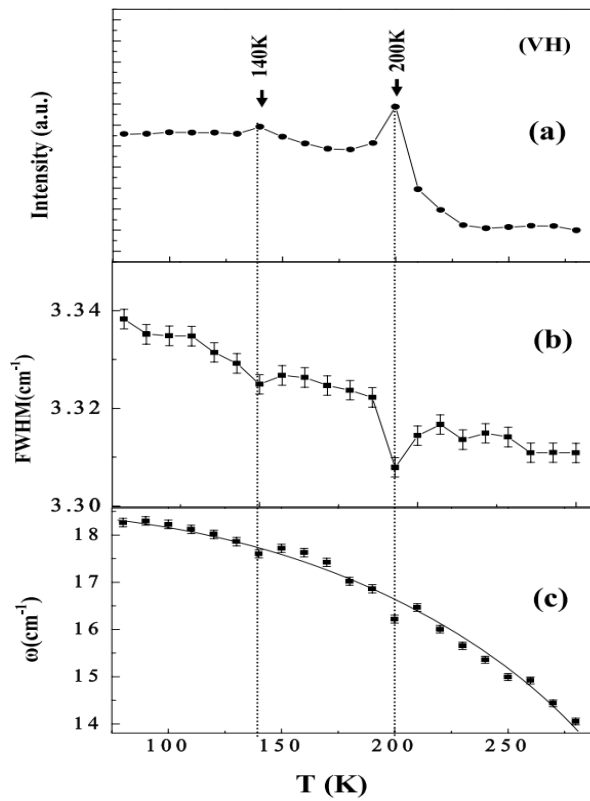


Figura 32: Gráficos das intensidades (a), FWHM (b) e da variação do número de onda (c) em função da temperatura para a amostra de BiFeO_3 apresentadas por Singh *et al.* [100].

Um caso curioso sobre observações no aumento da intensidade em medidas de Raman em ortoferritas foi observado nos estudos feitos por Mir *et al.* [82] no material PrFeO_3 onde é observado claramente um aumento na intensidade dos modos vibracionais com o aumento da temperatura em pontos próximos de 100, 150 e 250 cm^{-1} como pode ser visto na Figura 33.

Contudo, esse fato não foi discutido pelo autor. Esse fenômeno deixa claro que esse é um comportamento que ocorre em algumas ortoferritas, entretanto ainda são necessários estudos para poder esclarecer sua origem. Além das ortoferritas também foi observado anômalos no aumento das intensidades em outros materiais, tais como: K_2CoF_4 , Tl_2CoF_4 , $FePS_3$ e $NiPS_3$ [103,104].

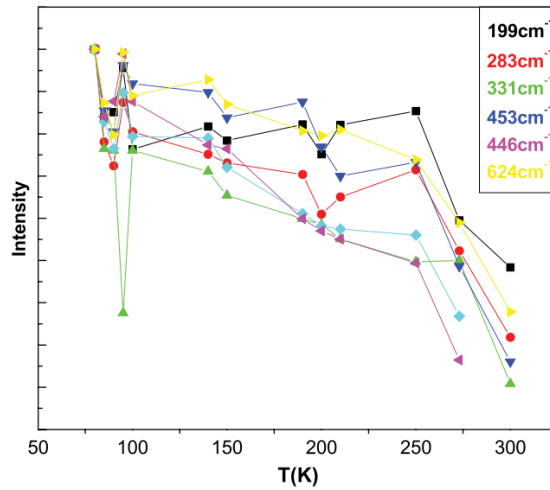


Figura 33: Intensidade em função da temperatura para as medidas de raman das amostras de $PrFeO_3$ feitas por Mir *et al.* [82].

1.4 Ortoferritas

As ortoferritas apresentam a fórmula química $RFeO_3$ sendo R um elemento dos lantanídeos ou o ítrio. Esses materiais apresentam uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ ou $Pnma$. [57,105,106]. O aumento do número atômico do elemento no sítio A (redução do raio iônico) leva a uma redução dos parâmetros de rede a e c , enquanto que o parâmetro de rede b quase não muda. Estas mudanças nos parâmetros de rede são acompanhadas por uma diminuição do volume, por uma diminuição nos ângulos Fe-O-Fe e por um aumento das distorções (do inglês- tilt) dos octaedros [80]. As variações destes comportamentos podem ser vistas na Figura 34.

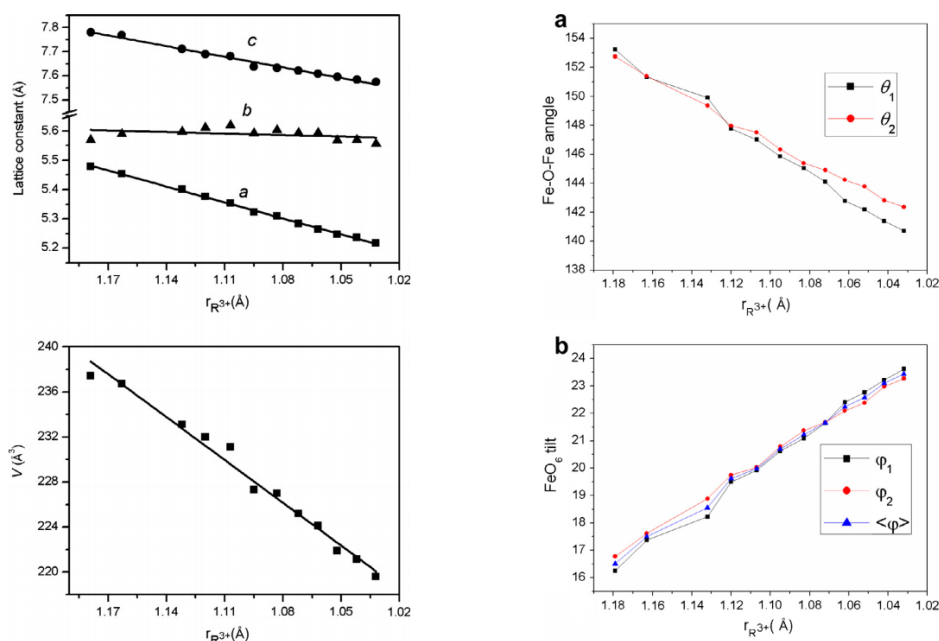


Figura 34: Gráficos das variações dos parâmetros de rede, volume, ângulo entre Fe-O-Fe e inclinação dos octaedros em função dos raios iônicos dos elementos do sítio A das ortoferritas apresentados por Zhou *et al.* [80].

A transição magnética das ortoferritas ocorre entre 623 e 738 K [107]. As interações de troca entre os íons de Fe^{3+} são diretamente relacionadas com os ângulos Fe-O-Fe que estão compreendidos entre 157 e 142° [108]. Em geral, estes materiais apresentam um ordenamento antiferromagnético não-colinear devido a presença de interação DM [26] que é responsável pelo fraco ferromagnetismo presente em muitos destes materiais [107,109]. Alguns autores acreditam que o fraco ferromagnetismo gerado pela interação DM sofre uma forte influência da inclinação dos octaedros [110,111,112].

A redução do raio iônico do elemento no sítio A das ortoferritas reduz o ângulo Fe-O-Fe e aumenta as distorções dos octaedros, essa mudança estrutural afeta a temperatura de ordenamento magnético como pode ser visto na Figura 35, onde o aumento do número atômico diminui o valor da temperatura de transição. Com o LaFeO_3 apresentando o maior valor para a temperatura de ordenamento magnético (~740 K) e o LuFeO_3 apresentando o menor valor para a temperatura de ordenamento magnético (~627 K). O YFeO_3 apresenta raio iônico entre o Dy e o Ho e sua temperatura de ordenamento magnético também é encontrada entre as temperaturas de ordenamento destes materiais (~640 K) [107,108,113,114].

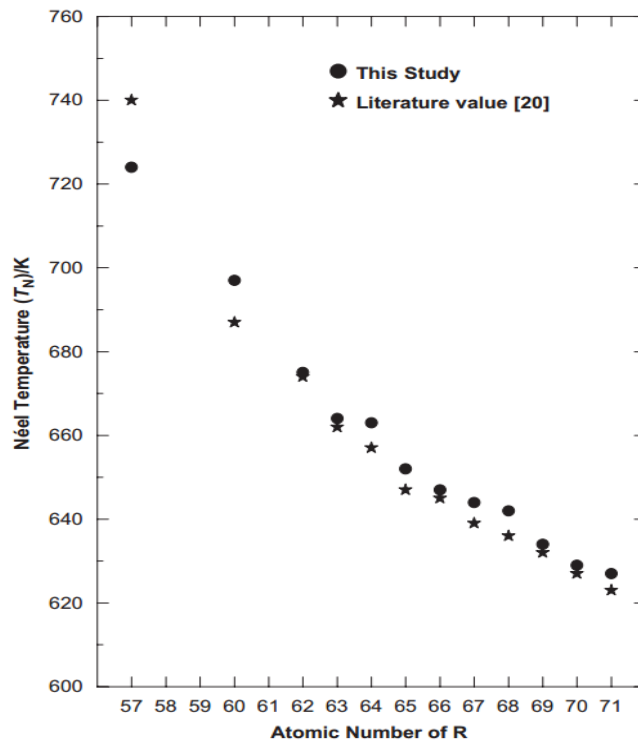


Figura 35: Gráfico da Temperatura de Néel em função do número atômico das ortoferritas apresentadas por Parida *et al.* [115]

A reorientação de spin tem sido observada em ortoferritas, este fenômeno consiste na mudança do eixo fácil da magnetização. A reorientação ocorre devido a presença de competições entre diferentes íons magnéticos [116,117]. Yamaguchi [118] propôs uma teoria afirmando que a reorientação de spin nas ortoferritas e nas ortocromitas é dada pela interação magnéticas entre o elemento magnético no sítio A e no sítio B. A Figura 36 apresenta as reorientações de spins que ocorrem nesses materiais. É importante ressaltar que as ortoferritas de lantânio e de ítrio não é esperado apresentam reorientação de spin, pois como os íons La^{3+} e o Y^{3+} não são magnéticos e com isso, não há competição de spins para a uma reorientação dos spins [119].

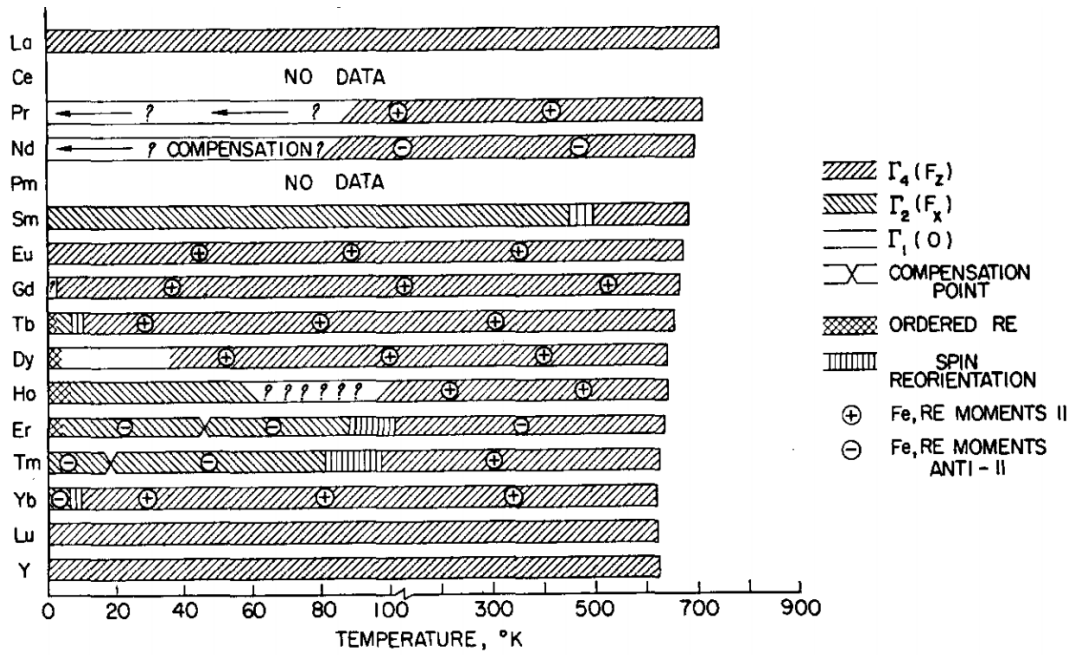


Figura 36: Representação das configurações de spin e das possíveis reorientações nos materiais ortoferritas apresentados por White [119].

1.4.1 LaFeO₃

O composto LaFeO₃ apresenta uma estrutura do tipo perovskita ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ ou $Pnma$. [120] e pertence ao grupo das ortoferritas. Dentre as ortoferritas RFeO₃, composto LaFeO₃ é o que apresenta uma menor distorção dos octaedros isto ocorre pelo fato do lantânio ser o íon que apresenta o maior raio iônico entre os elementos terras-raras.

A estrutura do LaFeO₃ sofre uma transição estrutural com o aumento da temperatura indo de uma estrutura ortorrômbica $Pbnm$ para uma estrutura romboédrica $R\bar{3}c$ em 1228 ± 9 K sendo ainda teoricamente esperado uma transição para uma estrutura cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ em 2140 ± 30 K [121,122,123]. A Figura 37 apresenta as variações dos parâmetros e a transição ortorrômbica-romboédrica com o aumento da temperatura.

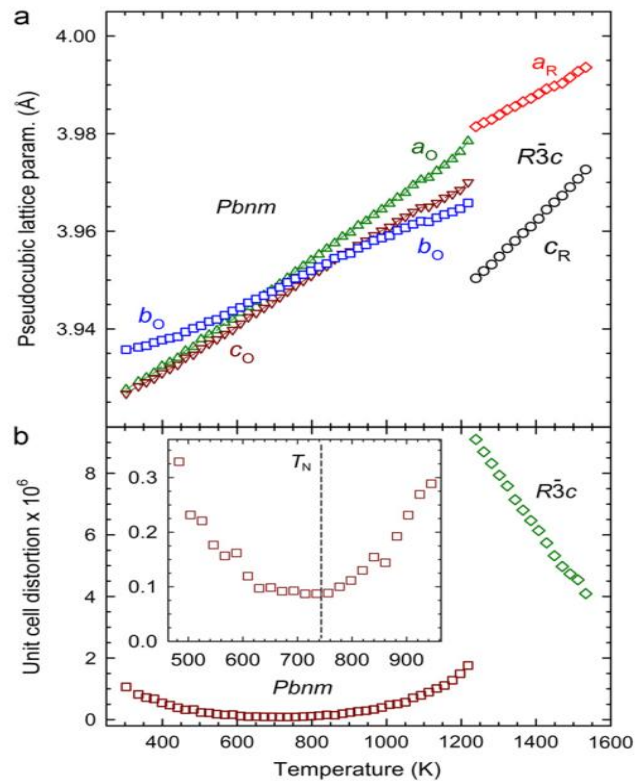


Figura 37: Gráficos dos parâmetros de rede da célula unitária do composto LaFeO_3 apresentado por Selbach *et al.* [121].

O composto LaFeO_3 apresenta um ordenamento antiferromagnético com fraco ferromagnetismo, que é atribuído a uma pequena inclinação (*canted* dos spins) que é associada a presença de interação de DM neste composto [124,125]. Devido a presença de uma configuração de camada fechada do $\text{La}^{3+} = [\text{Xe}]$, o magnetismo neste composto é totalmente atribuído aos íons de Fe^{3+} . O LaFeO_3 apresenta a menor inclinação dos octaedros entre as ortoferritas, por isso apresenta a maior temperatura de transição T_N que está em torno de 735 a 740 K [115,126].

Mesmo sabendo que o composto LaFeO_3 apresenta uma estrutura ortorrômbica centrossimétrica, alguns autores recentemente têm reportado a coexistência de magnetismo com propriedades ferroelétricas neste composto, fazendo com que o mesmo seja considerado um material multiferróico. Estudos recentes realizados por Fossdal *et al.* [127] e Araki *et al.* [128] também identificaram a presença de ferroelasticidade neste composto. Estes autores observaram um ciclo parcial de histerese quando este composto é submetido a uma compressão mecânica, indicando assim a presença de um comportamento ferroelástico.

A possibilidade da existência de acoplamento magnetoelétrico neste composto tem intrigado a comunidade científica. Primeiramente porque a existência desta propriedade tem sido apontada como bastante promissora para o desenvolvimento de dispositivos mais eficiente energeticamente, segundo, porque a existência da interação de DM tem sido reportada como sendo fundamental para a obtenção de um forte acoplamento magnetoelétrico, e por último porque a existência de ferroeletricidade em estruturas centrossimétrica não é compatível com a existência de ferroeletricidade. Esclarecer se realmente o composto LaFeO_3 apresenta ferroeletricidade, determinar qual o fator que pode levar a existência deste comportamento e a determinação da estrutura cristalina deste composto em situações onde é observado a ferroeletricidade são questões ainda em aberta e necessitam de um esforço da comunidade científica para o seu melhor entendimento.

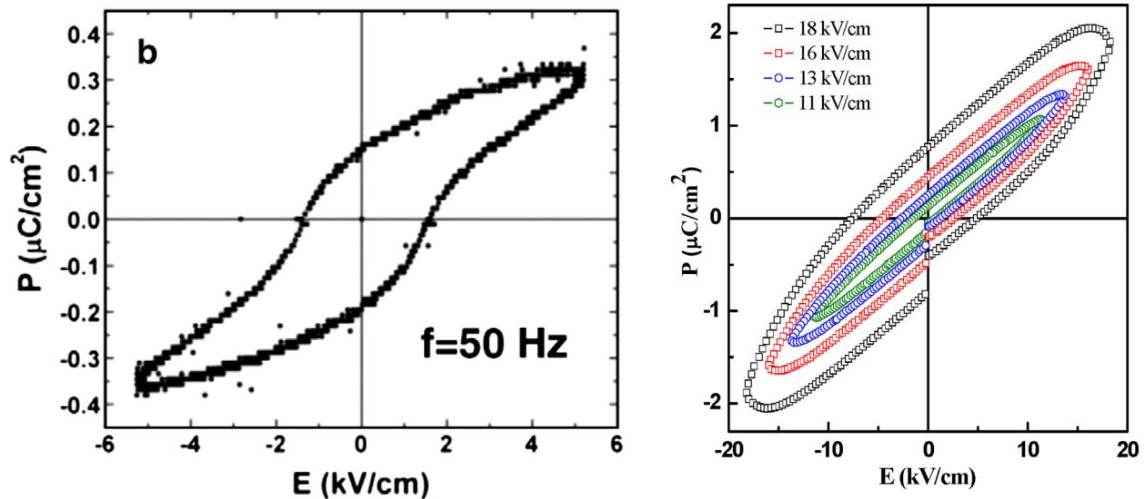


Figura 38: Gráficos de histereses elétricas do composto LaFeO_3 medidas em temperatura ambiente, apresentadas por Bhargav *et al.* [129] (direita) e por Acharya *et al.* [130] (esquerda)

Acharya *et al.* [130] identificaram a presença de uma histerese ferroelétrica acima da temperatura ambiente no composto LaFeO_3 como pode ser visto na Figura 38, mostrando assim que esse material pode ser ferroelétrico. O mesmo foi identificado por Bhargav *et al.* [129] e Arman *et al.* [131]. Segundo os autores a ferroeletricidade não é um fenômeno esperado nesse composto, pois ele apresenta uma estrutura ortorrômbica centrossimétrica, entretanto, algumas possibilidades têm sido discutidas na literatura. Dentre elas, esse fenômeno pode ser causado pela interação DM que geraria uma onda de spins e por sua vez uma polarização elétrica. Há ainda uma outra possibilidade para ocorrência da ferroeletricidade, a mistura de valências Fe^{2+} e Fe^{3+} induzidas pelas deficiências de oxigênio que proporcionaria a obtenção de um

ordenamento de carga e por sua vez a existência de uma polarização elétrica, similar ao que foi reportado por Ikeda *et al.* [44] no composto LuFe_2O_4 .

Gaikwad *et al.* [132] realizaram estudos do comportamento elétrico no LaFeO_3 , observando nas medidas da constante dielétrica em função da temperatura dois picos anômalos em 150 °C (423 K) e 430 °C (703 K) em frequências de 100 e 150 KHz como pode ser visto na Figura 39. Segundo os autores, as anomalias em 423 K são devido a polarização interfacial nas fronteiras dos grãos. E a segunda anomalia próxima a 703 K, é devido a transição magnética que afetaria a polarização elétrica. Um comportamento similar foi identificado por Bhargav *et al.* [129] em medidas da constante dielétrica em função da temperatura onde apresentou anomalias próximas a 310 K e 410 K.

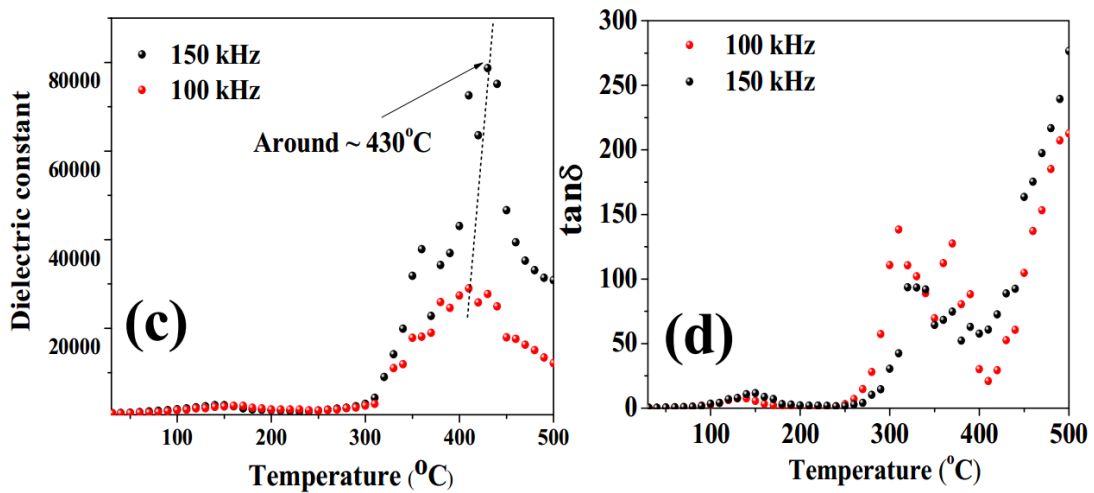


Figura 39: Gráficos da constante dielétrica (c) e da tangente de perda (d) em função da temperatura da amostra de LaFeO_3 apresentadas por Gaikwad *et al.* [132].

Estudos de espectroscopia Raman na amostra de LaFeO_3 identificaram os modos vibracionais característicos dessas amostras. Na literatura tem-se mostrado que os principais modos se apresentam entre 200 e 600 cm^{-1} . Em ortoferrita os modos entre 925-1300 cm^{-1} são atribuídos a espalhamentos de dois fônons [133]. Bandas em 1350 e 1600 cm^{-1} são referentes a materiais de carbono amorfo que ainda resta no material decorrente do método de preparação utilizado [134].

Contudo, pode ser encontrado algumas controvérsias com relação a origem e a localização dos modos vibracionais das ortoferritas na literatura. Venugopalan *et al.* [135]

afirmam que o modo próximo de 654 cm^{-1} é ocasionado pelo espalhamento de dois fônons, enquanto que Koshizuka *et al.* [133] afirmam que os modos em 645 cm^{-1} são referentes a impurezas. Para Lee *et al.* [134] o modo em 653 cm^{-1} no LaFeO_3 é referente a desordem que há na estrutura, por conta de deficiências de oxigênio no material. Essa mesma conclusão é apresentada por Gallego *et al.* [136] que sugere que essa banda apresenta menor intensidade quando há um melhor ordenando da estrutura provocado por uma menor densidade de defeitos. Diversos autores apresentam esses modos vibracional, porém com intensidades bem diversas [137,138,139,140,141,142]. Algumas outras controvérsias quanto aos modos vibracionais do LaFeO_3 são apresentadas por Popa *et al.* [141], Romero *et al.* [138], Chanda *et al.* [143] e Weber *et al.* [144]. Apesar disso, é consenso na literatura que modos vibracionais abaixo de 200 cm^{-1} são referentes ao íon de lantânio [138,145,146]. E de 200 a 700 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais dos oxigênios e dos octaedros [82,147].

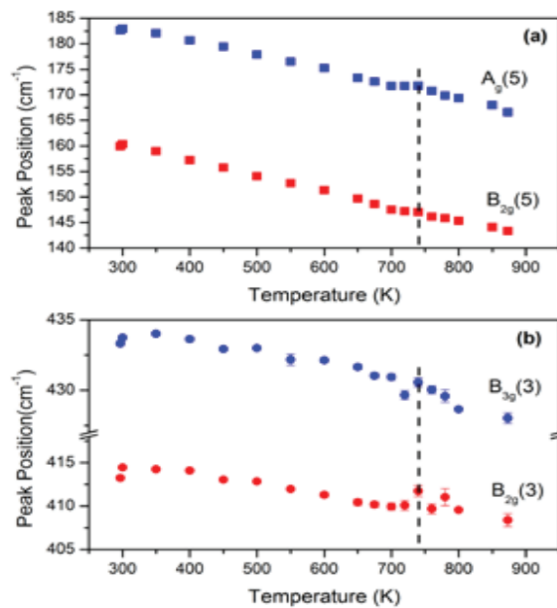


Figura 40: Gráficos das frequências dos picos em função da temperatura das medidas de Raman da amostra de LaFeO_3 produzidas por Sharma *et al.* [148]

Dado a possibilidade do composto LaFeO_3 apresentar propriedades multiferróicas há possibilidade deste composto apresentar acoplamento spin-fônon. Alguns estudos têm sido feitos buscando identificar esse fenômeno. Sharma *et al.* [148] estudaram acoplamento spin-fônon na amostra de LaFeO_3 em uma publicação de maio de 2017 e afirmaram observar anomalia sutis porém claras nas posições dos modos vibracionais isto é uma assinatura da

presença do acoplamento spin-fônon neste composto, como pode ser visto na Figura 40 onde é possível perceber anormais nos modos vibracionais localizados em 180 cm^{-1} ($A_g(5)$), 160 cm^{-1} ($B_{2g}(5)$), 433 cm^{-1} ($B_{3g}(3)$) e 413 cm^{-1} ($B_{2g}(3)$). Essas anomalias ocorrem próximo da temperatura de Néel que é em torno de 740 K.

1.4.2 YFeO₃

O material YFeO₃ faz parte do grupo das ortoferritas [149], apresenta uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pbmn* ou *Pnma*. Entretanto, é possível obter esse material em forma cúbica e hexagonal usando métodos especiais de preparação com por exemplo aplicando pressão durante a formação de fase [150,151,152].

A ortoferrita de ítrio apresenta um ordenamento antiferromagnético com fraco ferromagnetismo devido ao *canted* de spins. A sua temperatura de transição magnética é em torno de 644 K [153]. O ítrio localiza-se no sítio A, nos interstícios entre os octaedros. Esse elemento não apresenta interação magnética pois possui a configuração eletrônica de camada fechada $Y^{3+} = [Kr]$ e assim não possui spins desemparelhados [154].

Alguns autores afirmam haver reorientação de spin no YFeO₃, que consiste em uma leve rotação dos momentos magnéticos [155,156,157]. Esse fato é contraditório aos estudos de White *et al.* [119] que mostra que o YFeO₃ não apresenta reorientação de spin. Além disso é importante frisar que não é esperada a existência de reorientação de spin neste composto, pois esse fenômeno costuma ocorrer em ortoferritas que apresentam íon magnético no sítio A devido a competição magnética de íons em diferentes sítios da estrutura.

Alguns comportamentos incomuns nas medidas magnéticas do composto YFeO₃ tem sido identificado como é apresentada na Figura 41. Schmool *et al.* [158] atribuíram esse comportamento a possíveis impurezas ou fases secundárias presentes na amostra. Essa mesma conclusão foi feita por Ma *et al.* [159], que atribuíram isso a possíveis resíduos de Y₃Fe₅O₁₂. Mathur *et al.* que também identificaram esse comportamento, analisaram a possibilidade de fases secundárias com propriedades magnéticas através de medidas de espectroscopia mossbauer, identificando apenas a presença do íon Fe³⁺ e desta forma descartando que as anomalias nas curvas de magnetização sejam atribuídas a impurezas magnéticas uma vez que a presença desta levaria a presença de íons de ferro com valência diferente. Neste caso, o comportamento incomum foi atribuído a competição entre o antiferromagnetismo e o fraco

ferromagnetismo, sendo assim, uma característica intrínseca ao YFeO_3 . Para Lima Jr *et al.* [160] essa é uma característica intrínseca a amostra devido a seu ordenamento magnético através da anisotropia magnetocristalina que pode ter sido induzida durante a produção da amostra. Popkov *et al.* [161] obtiveram amostra de YFeO_3 por diversos métodos de preparação e observaram a presença do comportamento incomum na amostra que possui o maior tamanho de cristalito. Segundo os autores, esse fenômeno foi causado por conta da reorientação de spin que o YFeO_3 supostamente possui e que isso é mais evidente na amostra com maior tamanho de cristalito.

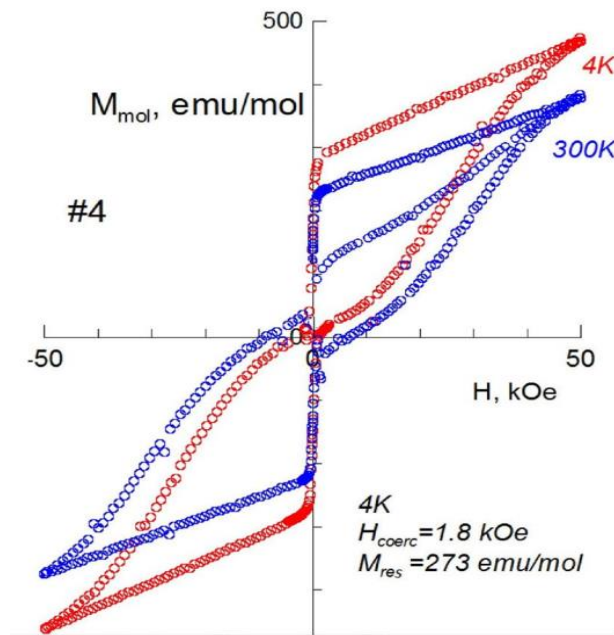


Figura 41: Medidas magnéticas da magnetização em função do campo aplicado obtidas por Popkov *et al.* [161].

Shang *et al.* [162,163] estudaram a possibilidade de haver multiferroicidade no composto de YFeO_3 . Através de medidas de histerese ferroelétrica, como pode ser visto na Figura 42, com isso verificaram a presença de propriedades multiferróicas neste material. Segundo os autores, esse fenômeno pode ser causado pela geração de uma onda de spins que é produzida pela magnetização, efeito similar este é observado no composto SmFeO_3 [164]. Além disso, os autores verificaram um comportamento anômalo próximo de 420 K nas curvas da constante dielétrica e das perdas tangente em função da temperatura, que segundo eles, é atribuído a uma transição ferroelétrica-paraelétrica nesse ponto.

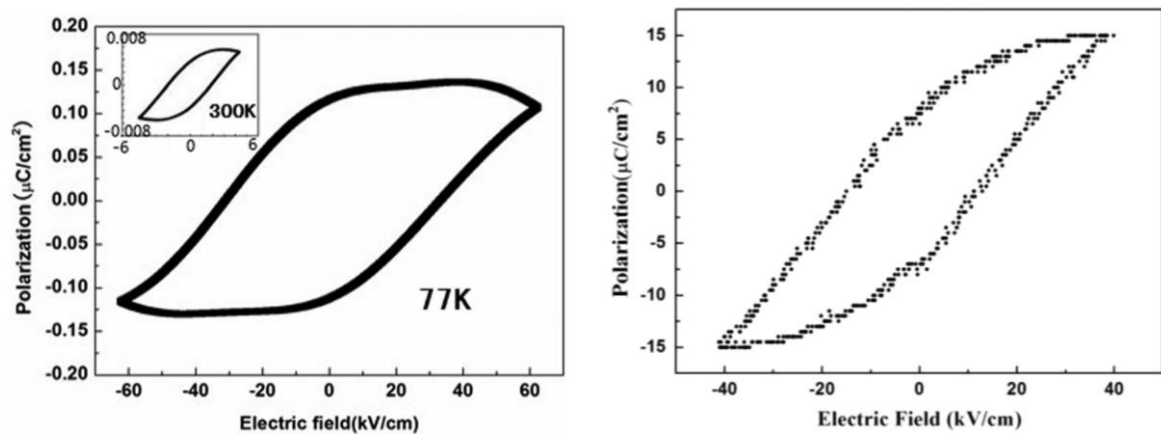


Figura 42: Medidas da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado da amostra de YFeO_3 em forma bulk [162] (esquerda) e filme fino (direita) [163].

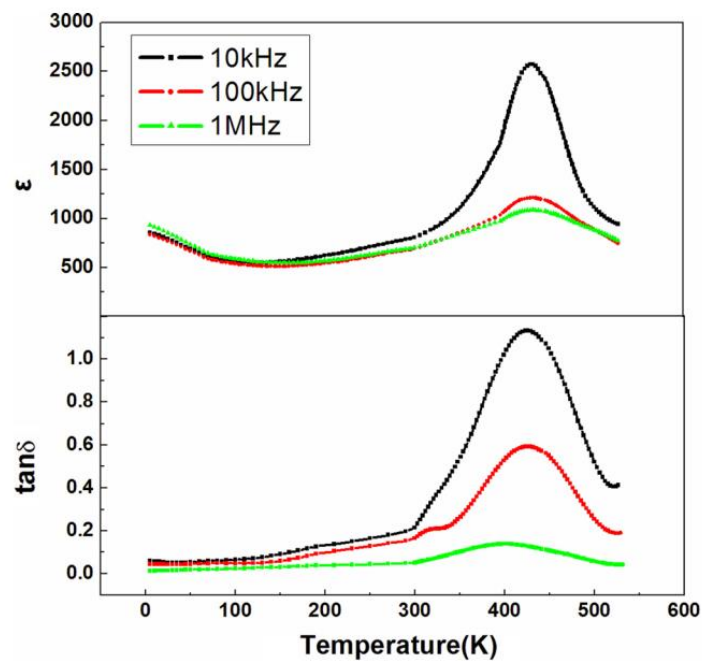


Figura 43: Gráficos da constante dielétrica e da tangente de perda em função da temperatura da amostra de YFeO_3 apresentada por Shang *et al.* [162]

Poucos estudos sobre o espalhamento Raman têm sido feitos no composto YFeO_3 . Kuzmenko *et al.* [165] identificaram os modos vibracionais bem como os elementos responsáveis por estes modos. Concluíram que os modos vibracionais nas frequências 156 e 186 cm^{-1} estão associados ao ítrio. Os modos vibracionais em 221, 281, 344, 430, 498 cm^{-1} são referentes aos movimentos dos octaedros.

Alguns estudos realizados na ortoferrita de lantânio dopada com ítrio apontam que no composto $Y_{1-x}La_xFeO_3$ o aumento da quantidade de La no composto leva a uma redução do tamanho das partículas [166]. Cristóbal *et al.* [167,168] descrevem as mudanças nas propriedades estruturais e magnéticas com a inserção do ítrio na ortoferritas de lantânio, na amostra $La_{1-x}Y_xFeO_3$, percebendo que com o aumento da quantidade de ítrio o volume e os parâmetros de rede a e c diminuem, enquanto que o parâmetro b permanece quase estável. Segundo os autores isso ocorre por conta de o raio iônico do ítrio ser menor que o do lantânio, como pode ser visto na Figura 44.

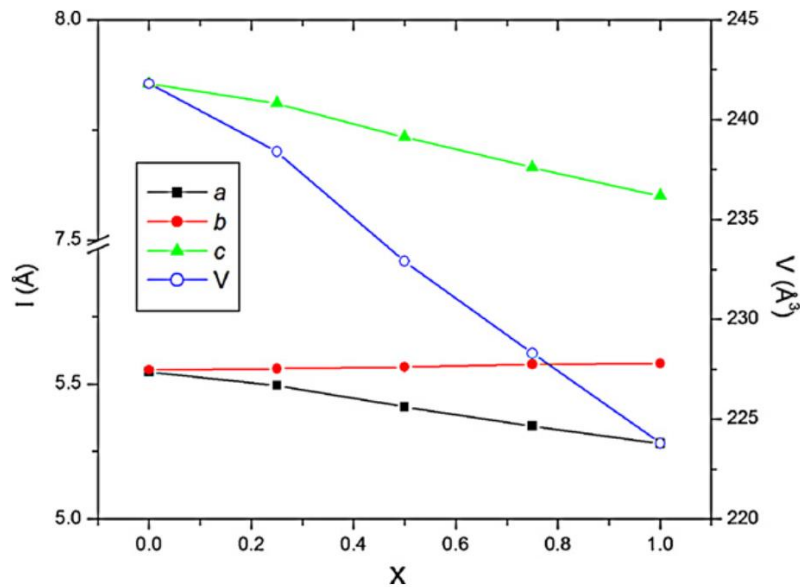


Figura 44: Gráficos dos parâmetros de rede e do volume das amostras de $La_{1-x}Y_xFeO_3$ produzidas por Cristóbal *et al.* [167]

1.4.3 $La_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$

Os compostos $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ onde R é um elemento terra-rara, tendem a apresentar uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ ou $Pnma$ [169], uma vez que as ortoferritas e as ortocromitas apresentam esse mesmo tipo de estrutura cristalina [57]. As transições magnéticas das ortoferritas ocorrem entre 623 e 738 K [22,107], enquanto que a das ortocromitas ocorre entre 112 e 282 K [22,170]. Em materiais que apresentam uma mistura de ferro e cromo no sítio B, esses elementos tendem a se posicionar aleatoriamente pois seus raios iônicos são bem próximos [22,73].

No caso particular de R ser o La, a amostra de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ possui uma estrutura ortorrômbica e apresenta um ordenamento antiferromagnético com um fraco ferromagnetismo, com temperatura de Néel $T_N \sim 265 \text{ K}$ [73]. No caso do R ser o Sr, a amostra $\text{SrFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ possui uma estrutura cúbica e ordenamento antiferromagnético com um fraco ferromagnetismo e temperatura de Néel em torno de 208 K [171].

Ramos *et al.* [172] produziram amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,20, 0,40, 0,60, 0,80$). Sendo que as amostras com $x = 0,20$ apresentaram estrutura ortorrômbica e as amostras de $0,20 < x$ apresentaram uma estrutura romboédrica. Segundo os autores, esses materiais apresentam uma competição entre antiferromagnetismo e ferromagnetismo, que leva a existência de uma frustração magnética.

2 Objetivos

O presente trabalho tem dois focos principais. O primeiro é estudar as mudanças estruturais nas amostras de LaFeO_3 quando inseridas Y^{3+} no sítio do lantânio. Dado que o Y^{3+} apresenta a mesma valência do La^{3+} , porém eles possuem raios com valores distintos, o que ocasiona alterações na estrutura cristalina das amostras. A partir dessas mudanças estruturais, entender como isso afeta as propriedades vibracionais. Através de medidas de Raman em função da temperatura será analisado as variações nos números de onda e nas intensidades dos modos vibracionais antes da temperatura de transição de ordenamento magnético das amostras, buscando anomalias que possam ser atribuídas ao acoplamento spin-fônon. Para isso será feito:

- Caracterização estrutural através de medidas de difração de raios x e do refinamento Reitveld
- Caracterização vibracional em temperatura ambiente e variando a temperatura de 300 a 720 K

O segundo objetivo principal é o estudo das amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ dopada com Sr^{2+} no sítio do La^{3+} . Buscando discutir mudanças estruturais que ocorre com a inserção de estrôncio que apresenta raio maior que o lantânio. Além disso, a influência nas valências dos elementos no composto com a inserção de elementos com valência 2+ no sítio A. Por fim, discuti possíveis causa para a origem do fenômeno da MR no composto de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ e como os fenômenos magnéticos variam com a inserção do Sr^{2+} nesse composto. Para isso será feito:

- Caracterização estrutural através de medidas de difração de raios x e do refinamento Reitveld
- Caracterização magnética através de medidas de magnetização em função da temperatura de 5 a 300 K sobre campos de 100 e 10000 Oe. E medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado de ± 7 T em 5 e 300 K.

3 Metodologia

3.1 Amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$

As amostras foram produzidas pelo método da combustão. Este método consiste em misturar sais metálicos com um combustível orgânico em uma solução aquosa que é aquecida até formar um gel que antecede uma autoignição resultando na queima do combustível que libera energia para formação da fase desejada.

Nesse trabalho, para obtenção do composto $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ foi utilizado como reagentes óxidos de ítrio (Y_2O_3) ou óxido lantânio (La_2O_3) diluídos em 10 ml de ácido nítrico (HNO_3) em quantidades estequiométricas com o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). O combustível utilizado no processo de combustão foi o ácido cítrico, a quantidade acrescentada a solução foi fixada em 1,5 g. Após misturar todos os reagentes foi acrescentando água destilada até completar 50 ml de solução. A solução obtida foi misturada e aquecida a 100°C para evaporação do excesso de água e obtenção de um gel, em seguida a temperatura foi elevada para 300°C onde ocorreu a combustão. O material resultante foi moído e tratado termicamente a 1100°C por 24 horas, para eliminação dos resíduos orgânicos e obtenção da fase desejada. Em seguida os pós foram prensados em forma de pastilha de 8mm de diâmetro e 1 mm de espessura, e tratados novamente a 1100°C por 48 horas para obtenção de pastilhas.

As medidas de difratometria de raios x foram realizadas utilizando radiação $\text{K}\alpha$ do Co em um difratômetro Rigaku RINT-PC, com a configuração Bragg-Bretano θ - 2θ . Os dados foram obtidos no modo *step scan* com passo de $0,02^\circ$ e com tempo de aquisição de 1 segundos no intervalo de 20° a 80° . Os padrões dos difratogramas foram indexados com padrões do banco de dados ICSD para o LaFeO_3 (ICSD-164083) e para o YFeO_3 (ICSD-80866). Os padrões usados na indexação foram utilizados para fazer o ajuste das curvas experimental pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS. Para refinar o background foi usada uma função do tipo *shifted chebyshev* com polinômio de ordem 11. Os picos foram ajustados com a função tipo pseudo-voight desenvolvida por Stephens [173] que corresponde ao perfil tipo 4 do software Gsas-Expegui [174]. A função pseudo-voigt consiste em uma mistura de uma curva gaussiana com uma curva lorentziana. Os parâmetros da célula unitária e as posições atômicas também foram ajustados para obtenção da estrutura cristalina dos nossos compostos pelo método Rietveld [175]. Para a construção das imagens das estruturas cristalinas foi utilizado o software Vesta [176].

Para realização das medidas de Raman, utilizou-se o espectrômetro da SENTERRS da Bruker. As medidas foram realizadas usando uma lente objetiva com aumento de 20x e laser de He-Ne com comprimento de onda de 633 nm, potência de 20 mW, e com tempo de aquisição de dados de 120 segundos em um range de 60 a 1500 cm^{-1} . Foram feitas medidas variando a temperatura, partindo da temperatura ambiente 300 K até 720 K, para isso foi usado um estágio externo de controle da temperatura da Linkam TP 94 e com um forno FTIR600 acoplado ao aparelho de espectroscopia Raman.

As medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético foram realizadas em um magnetômetro SQUID modelo MPMS-7T da Quantum Design em temperatura no intervalo entre 5K e 350K e com campo magnético de até 7 T.

3.2 Amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$

As amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ para ($x = 0,00, 0,10, 0,20, 0,50$), foram produzidas através do método da combustão. Para isso, usou-se 10 ml de ácido nítrico em um béquer para ajudar a dissolver os óxidos. Adicionou-se La_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Após a dissolução total dos compostos usando um agitador magnético, foi adicionando a ureia que serviu como combustível. A quantidade de ureia usada foi baseada no cálculo da teoria dos propelentes [177]. E por fim, adicionou-se água destilada até homogeneização completa da solução, que foi aquecida a 300 °C. O material secou, sem ocorrer a combustão. Então o material foi homogeneizado (moído) e tratado termicamente a 1300 °C por 24 horas. Além disso uma amostra de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ foi tratada termicamente a 1000 °C por 24 horas.

Difração de raios x foi feita usando difratômetro Rigaku RINT-PC em uma configuração Bragg-Bretano θ - 2θ usando radiação $\text{K}\alpha$ do Co. Os arquivos foram adquiridos usando o modo *step scan* com passos de 0,02° com 2 segundos de aquisição em um range de 20° até 60°. Os difratogramas foram indexados usando os seguintes padrões do ICSD: $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (ICSD - 153513) com grupo espacial $Pbnm$ (62) para amostras com estrutura ortorrômbica e $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ (ICSD - 173020) com grupo espacial $R-3c$ (167) para a amostra com estrutura romboédrica. Os padrões experimentais foram analisados através do refinamento Rietveld [175] usando o programa Gsas-Expegui [174]. Os backgrounds dos padrões foram obtidos através da função Chebyshev com polinômio de 11 graus. Os picos foram ajustados através da função pseudo-voigt desenvolvida por Stephens [173] Foram ajustados também os

parâmetros de célula e as posições atômicas. As representações das estruturas cristalinas foram desenvolvidas no programa Vesta [176].

As medidas magnéticas foram realizadas no magnetômetro SQUID MPMS-7T da Quantum Design. Foi feita medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) em dois protocolos: FCC (Field cooled cooling) e ZFC (zero field cooling) foram feitas usando um campo de 100, 1000 e 10000 Oe em um range de temperatura de 5 a 380 K. além disso, foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$), variando de ± 7 T em temperaturas de 5 K após as curvas de FC e em 300 K.

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (do inglês XPS) foram realizadas em um espectrômetro VG Thermo Alfa 110 com uma fonte de Al ($K\alpha$) em 1486,6 eV. As amostras foram posicionadas em um ângulo de 90° com a superfície dentro de uma câmara de alto vácuo sobre uma pressão de 10^{-9} mbar. Os dados foram analisados no software CasaXPS 2.3.15, usando uma subtração do *background* não linear do tipo Shirley e uma curva do tipo Gaussian-Lorentzian.

4 Resultados e discussões

Esse capítulo foi dividido em duas seções. Na primeira serão discutidos os resultados das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Inicialmente será apresentado os resultados de DRX discutindo propriedades da estrutura cristalinas das amostras. Em seguida, será apresentado os resultados das medidas de Raman, discutindo a influência da temperatura em cada amostra.

Na segunda seção serão apresentados os resultados da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Inicialmente será discutido as propriedades estruturais e posteriormente as propriedades magnéticas, das amostras para $x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$ buscando avaliar a influência da inserção de estrôncio no sítio do lantânio. É discutido também uma possível causa para a origem do fenômeno de magnetização reversa com a temperatura que ocorre nas amostras com $x \leq 0,20$ sobre um campo magnético externo de 100 Oe. Por fim é discutido a influência do campo magnético externo de 10000 Oe sobre as propriedades magnéticas das amostras buscando entender a causa da ausência de MR quando aplicado um campo mais intenso.

Em seguida, é apresentado o estudo de duas amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas, a 1000 °C e 1300 °C, na qual a amostra com maior tratamento térmico apresentou MR, enquanto que a amostra com menor tratamento não apresentou o fenômeno quando medida nas mesmas condições.

4.1 Estudo das propriedades vibracionais das ortoferritas LaFeO_3 e YFeO_3

Os dados das amostras de LaFeO_3 e de YFeO_3 obtidos na difração de raios x, juntamente com o refinamento Rietveld são mostrados na Figura 45. O padrão de DRX obtido nas amostras é representado pelo símbolo “x” preto, as curvas obtidas através do refinamento pelo método de Rietveld são mostrados em linha vermelha e a diferença entre os padrões obtidos pela difração de raios x e as curvas obtidas pelo refinamento são apresentadas em linhas azuis e os sinais de picos são apresentados em rosa, abaixo de cada pico.

Não foi possível observar picos referentes a fases secundárias nestas amostras. Isto mostra a eficiência do método da combustão para a produção de óxidos complexos. A ausência de fases secundárias foi confirmada através do refinamento pelo método de Rietveld onde foi possível verificar que ambas as amostras apresentam uma estrutura cristalina do tipo perovskita ortorrômbica distorcida, com grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}), que está de acordo com a literatura [121,149]. O valor obtido para o χ^2 foi entre 1,62 e 2,73 para o LaFeO_3 e o YFeO_3 , respectivamente. Isto demonstra a boa qualidade do refinamento.

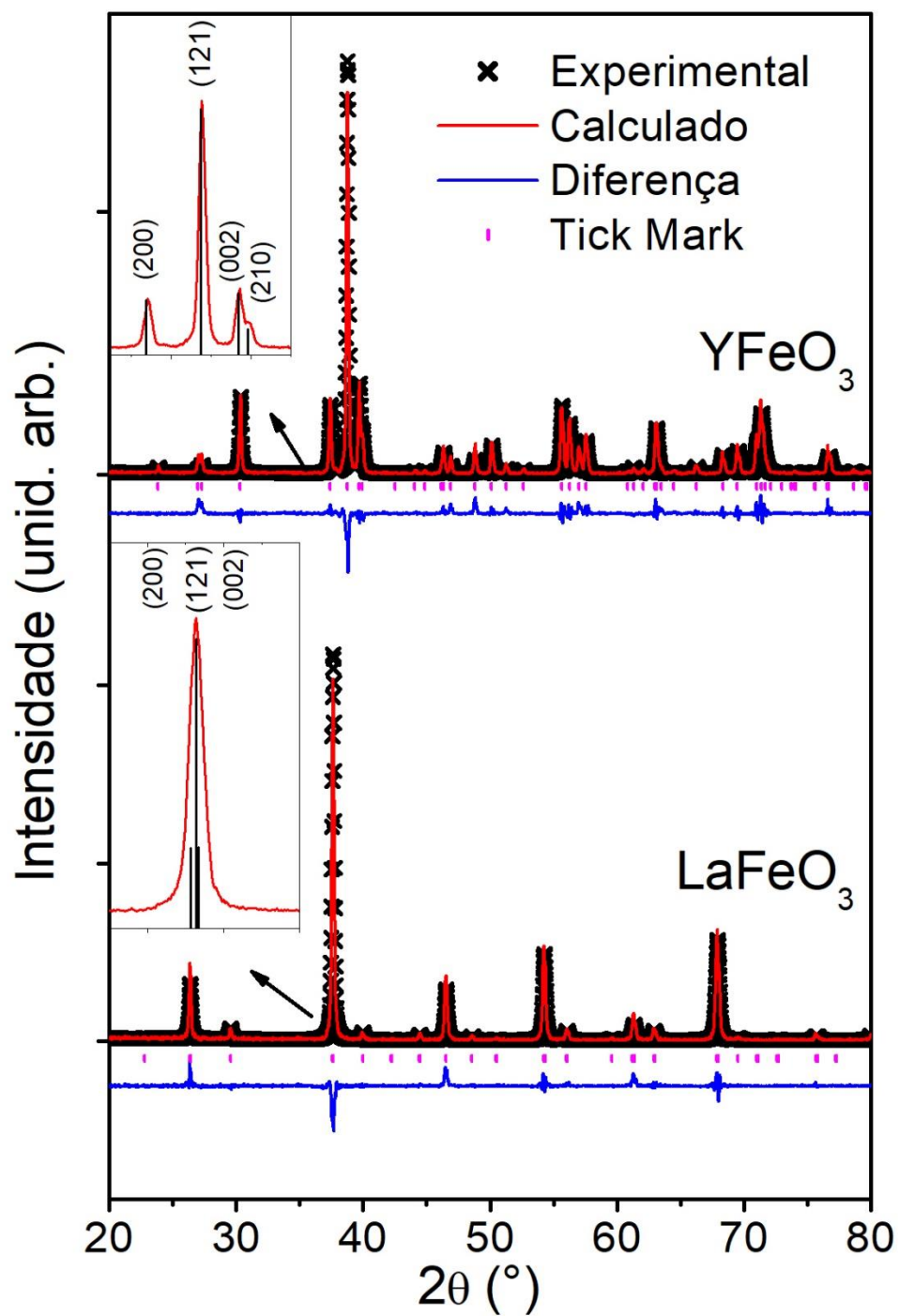


Figura 45: Difratoograma das amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 em preto, padrões calculados pelo refinamento Rietveld em vermelho, diferenças entre os padrões obtidos e os calculados em azul e os sinais de picos em rosa. Na inserção, a ampliação dos picos principais dos difratograma das amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 em vermelho e os picos referentes aos planos da literatura em barra preta.

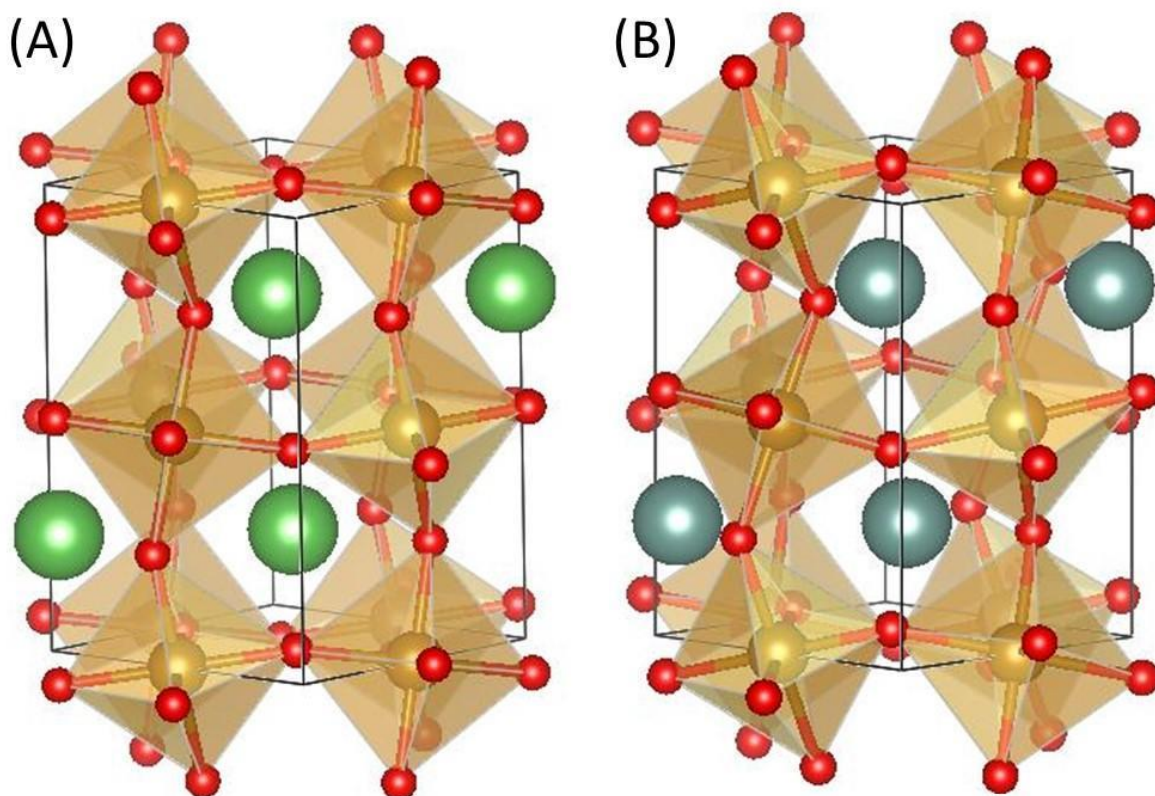


Figura 46: Representação das estruturas cristalinas das amostras de LaFeO₃ (A) e YFeO₃ (B) Na qual as esferas verdes representam os íons de lantânio, as esferas azuis representam o ítrio, as esferas marrons os íons de ferro e as esferas vermelhas os íons de oxigênios. Essas imagens foram produzidas no programa Vesta usando os dados dos refinamentos.

A indexação dos picos principais das amostras, localizados em valores de 2θ entre 35 e 40°, é mostrado na inserção do lado esquerdo de cada gráfico da Figura 45. O pico principal do LaFeO₃ localizado em 37,63° possui contribuição dos planos cristalográficos (200), (121) e (002) e não podem ser distinguidos devido à proximidade das distâncias destes planos cristalográficos. Como pode ser visto na Tabela 1, a mudança do La por Y induz um aumento das distorções dos octaedros, aumenta o valor do parâmetro de rede b e diminui os valores dos parâmetros de rede a e c , fazendo com que os picos referentes a estes planos cristalográficos sejam nitidamente separados no composto YFeO₃. Estas mudanças são atribuídas principalmente a diferença dos raios iônicos do La e do Y que é responsável por reduzir a simetria da estrutura cristalina. Essas mudanças também foram observadas por Cristobal *et al.* [167].

Tabela 1: Dados do refinamento das amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 .

<i>Parâmetros</i>	<i>LaFeO₃</i>	<i>YFeO₃</i>
<i>a</i>	5,556	5,583
<i>b</i>	7,838	7,592
<i>c</i>	5,547	5,273
<i>V</i>	241,590	223,483
<i>Fe-O1-Fe</i> (°)	150,827	139,711
<i>Fe-O2-Fe</i> (°)	160,146	149,153

As imagens das estruturas cristalinas são mostradas na Figura 46. Podemos notar que o YFeO_3 possui uma maior distorção dos octaedros se comparado ao LaFeO_3 .

A Figura 47 apresenta os espectros das medidas de espectroscopia Raman das amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 em temperatura ambiente. Nela é possível observar que a região ativa para os modos vibracionais das ortoferritas está abaixo de 600 cm^{-1} de acordo com os resultados encontrados pela literatura [82,83,138,142,146,147,165].

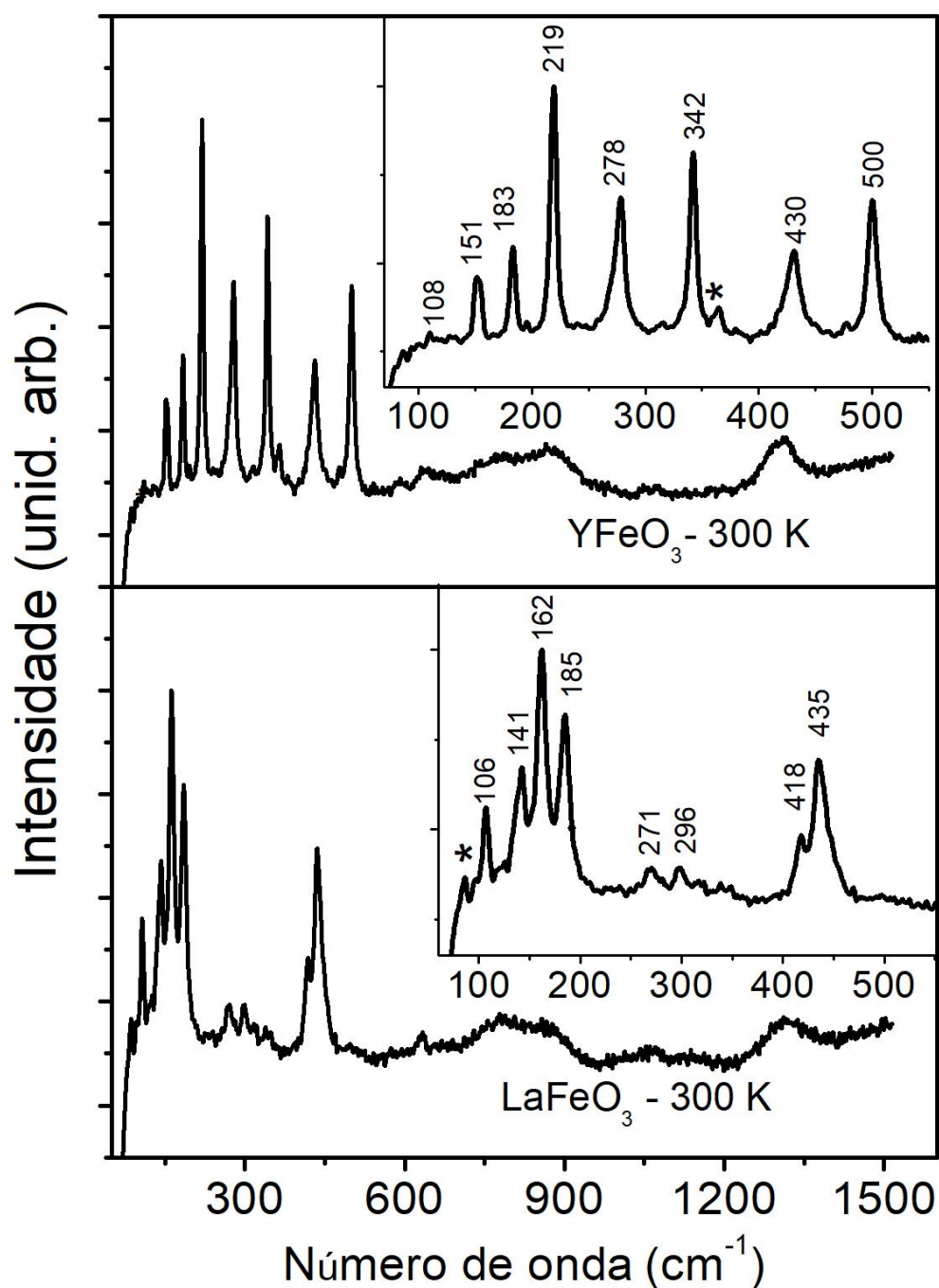


Figura 47: Gráficos normalizados de espectroscopia Raman do LaFeO_3 e do YFeO_3 em temperatura ambiente (25 °C), e o valor das frequências de cada pico, os asteriscos representam estão os picos não encontrados na literatura.

Muitos dos autores tem apontado que os modos vibracionais abaixo de 200 cm^{-1} são provenientes do elemento do sítio A da perovskita. Acima disto as vibrações são associadas aos

movimentos dos oxigênios e as vibrações dos octaedros. Para Mir *et al.* [82], os modos vibracionais atribuídos ao Fe^{3+} , está localizado em altas frequências e só pode ser identificado através de modos na região do infravermelho.

Runru *et al.* [146], aponta que as vibrações relacionadas aos íons de Fe^{3+} estão localizados entre $600\text{--}660\text{ cm}^{-1}$. Para Kuzmenko *et al.* [165], as vibrações do sítio B, especificamente para o YFeO_3 , está localizada em 218 cm^{-1} . Mas ainda não há um consenso sobre o intervalo referente as vibrações dos íons de Fe^{3+} .

Neste trabalho, acreditamos os picos com frequências menores que 200 cm^{-1} são provenientes dos íons do sítio A para o caso lantânio, e os picos entre 200 e 600 cm^{-1} são provenientes dos oxigênios e os octaedros formados por eles. Porém no caso do YFeO_3 acreditamos que o pico de referentes ao sítio A estão localizados abaixo de 240 cm^{-1} e os picos referentes aos oxigênios e seus octaedros estão localizados entre de 240 e 600 cm^{-1} .

A redução dos parâmetros de redes pela substituição do La pelo Y provoca uma redução dos comprimentos de ligação que leva a um endurecimento dos modos vibracionais e proporcionam um aumento da constante elástica e um deslocamento dos modos vibracionais para a mais altos números de onda. Esse comportamento também foi verificado por Chandar *et al.* [143].

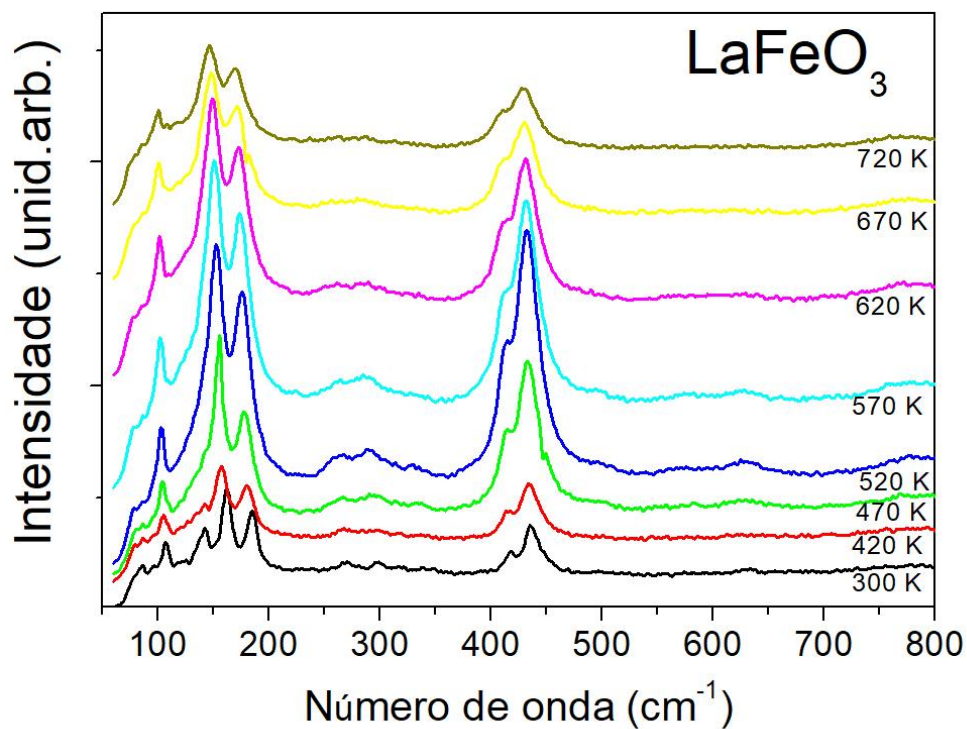


Figura 48: Espectroscopia Raman do LaFeO_3 para diferentes temperaturas

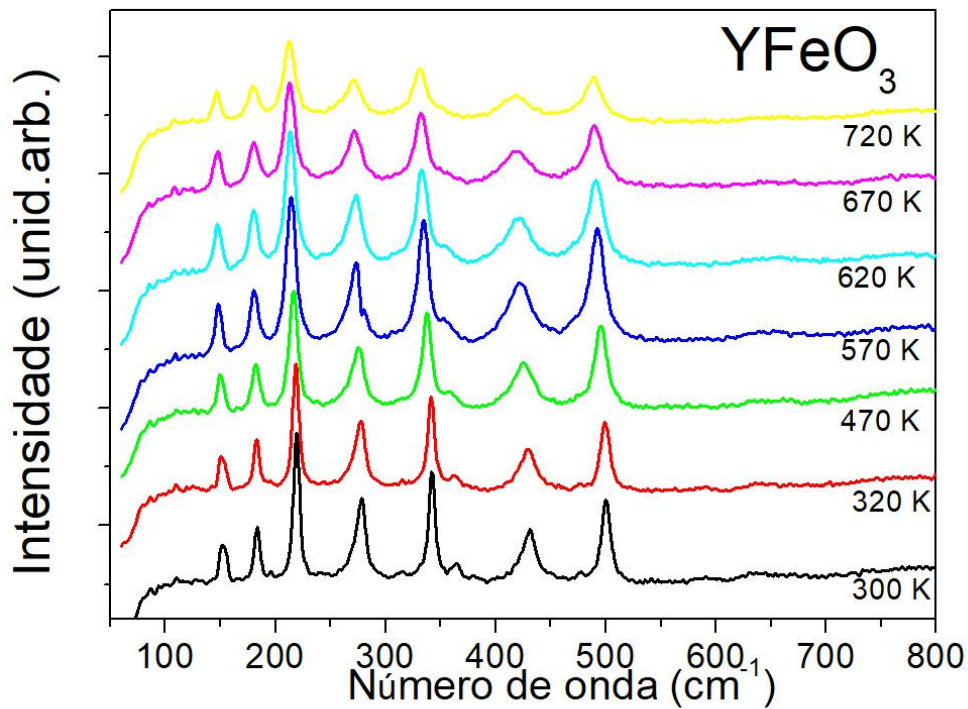


Figura 49: Espectroscopia Raman do YFeO_3 para diferentes temperaturas

As Figura 48 e Figura 49 apresentam medidas do espalhamento Raman, em diferentes temperaturas, nas amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 , respectivamente. É possível observar que o aumento da temperatura provoca um alargamento nos picos em todo o intervalo de energia medido, este aumento pode ser atribuído ao aumento da desordem associado a uma diminuição da cristalinidade do material [82].

O aumento da temperatura deslocar os picos referentes aos modos vibracionais para a esquerda como pode ser notado nas Figura 52 e Figura 53, estas mudanças estão associadas ao aumento do parâmetro de rede que faz com que a constante elástica e a frequência dos modos vibracionais diminuam, esse comportamento está de acordo com o que foi relatado por Mir *et al.* [82].

Apesar da largura dos picos e as frequências dos modos de vibração estarem de acordo com a esperado com o aumento da temperatura. É possível notar que as intensidades dos picos apresentam um comportamento incomum, como pode ser visto nas Figura 50 e Figura 51. Nestas figuras é possível notar um aumento da intensidade dos picos em ambas as amostras (YFeO_3 e LaFeO_3) entorno de 550 K. Esse comportamento foi atribuído ao acoplamento spin-fônon, conforme foi discutido por Coutinho *et al.* [178].

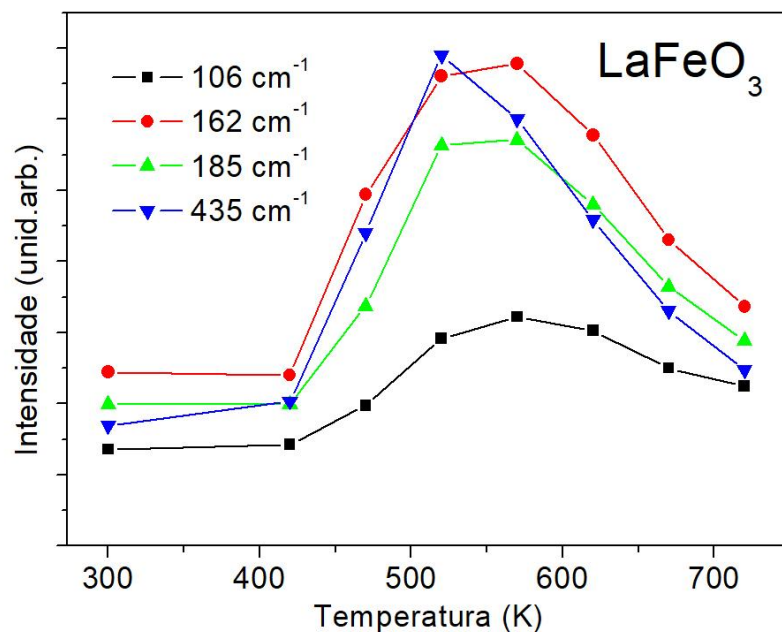


Figura 50: Gráfico das intensidades em função da temperatura dos picos de espectroscopia Raman da amostra de LaFeO₃. Identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente

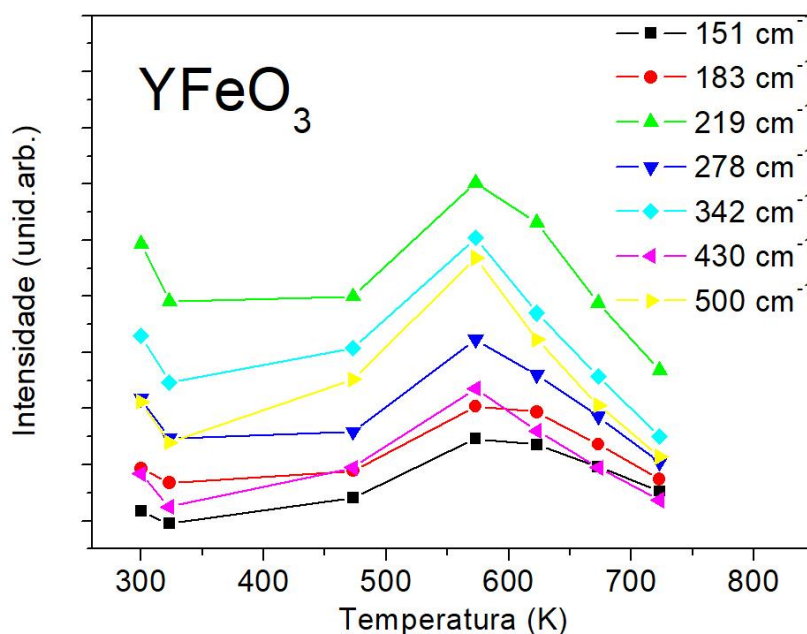


Figura 51: Gráfico das intensidades em função da temperatura dos picos de espectroscopia Raman da amostra de YFeO₃. Identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.

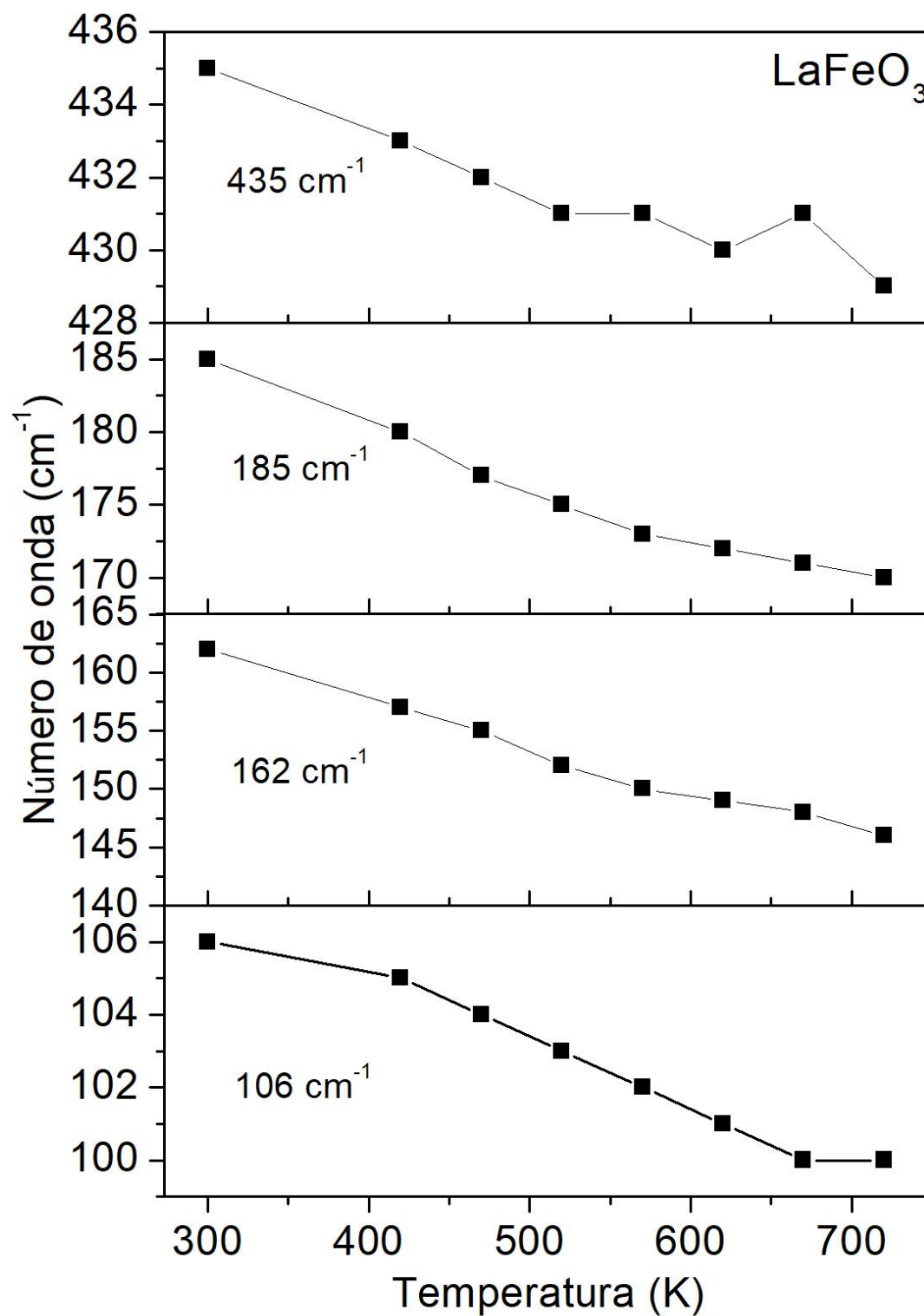


Figura 52: Gráfico das frequências de cada pico em função da temperatura da amostra de LaFeO₃. Os gráficos foram identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.

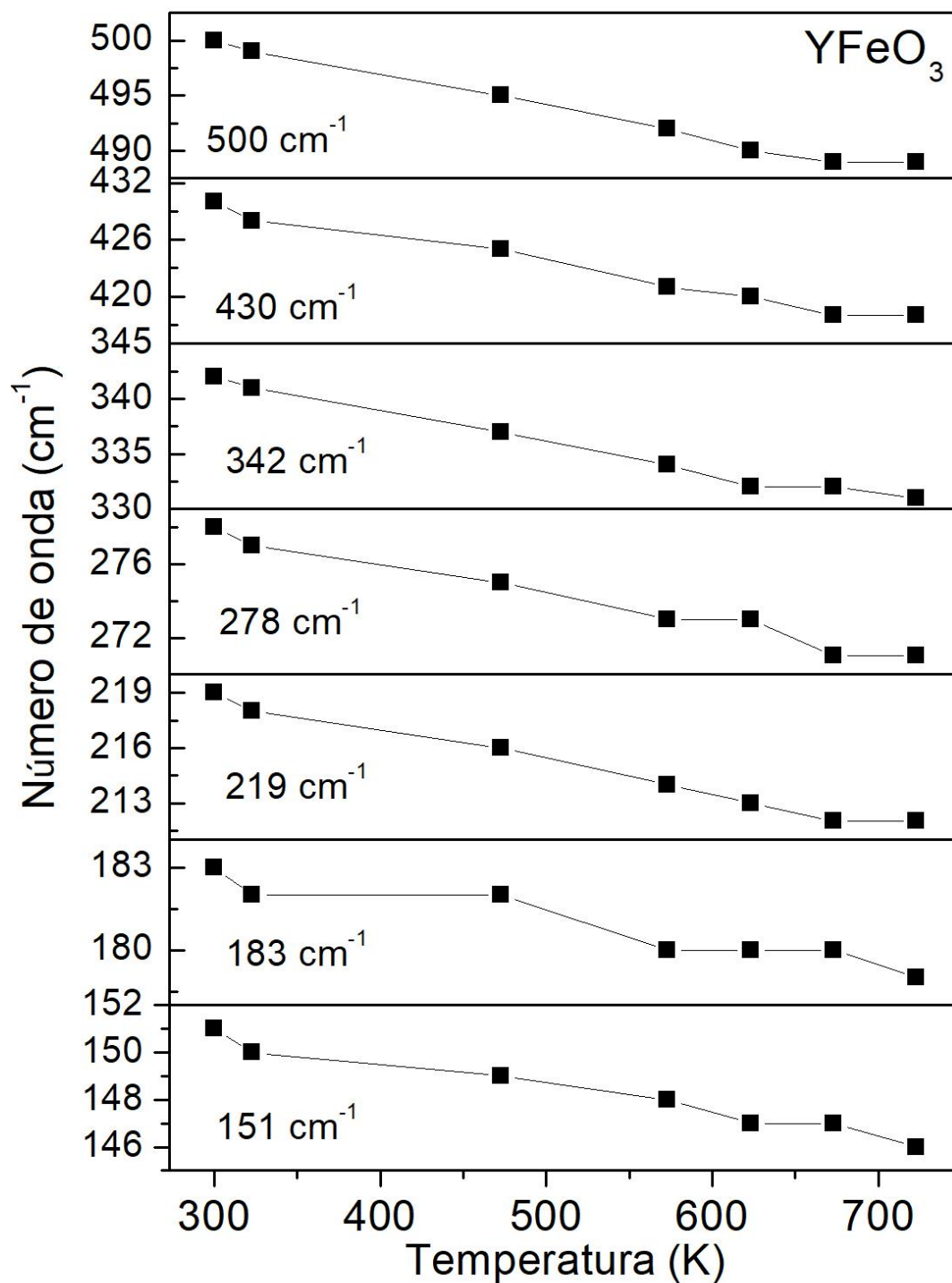


Figura 53: Gráfico das frequências de cada pico em função da temperatura da amostra de LaFeO_3 . Os gráficos foram identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.

A Figura 54 apresenta medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado para os compostos LaFeO_3 e do YFeO_3 . O ordenamento magnético desses materiais é determinado unicamente pelo íon de Fe^{3+} , pois os íons de lantânio e o ítrio não apresentam

propriedades magnéticas. As medidas de histerese magnéticas para ambas as ortoferritas são similares as obtidas na literatura de acordo com Mathur *et al.* [179], e Popa *et al.* [142]. Em ambos materiais há um ordenamento antiferromagnético devido a interação de superexchange entre os íons de Fe. No entanto, a presença de uma interação de DM nestes materiais é responsável por um *canted* da rede de spins que resulta em um fraco ferromagnetismo nestes materiais.

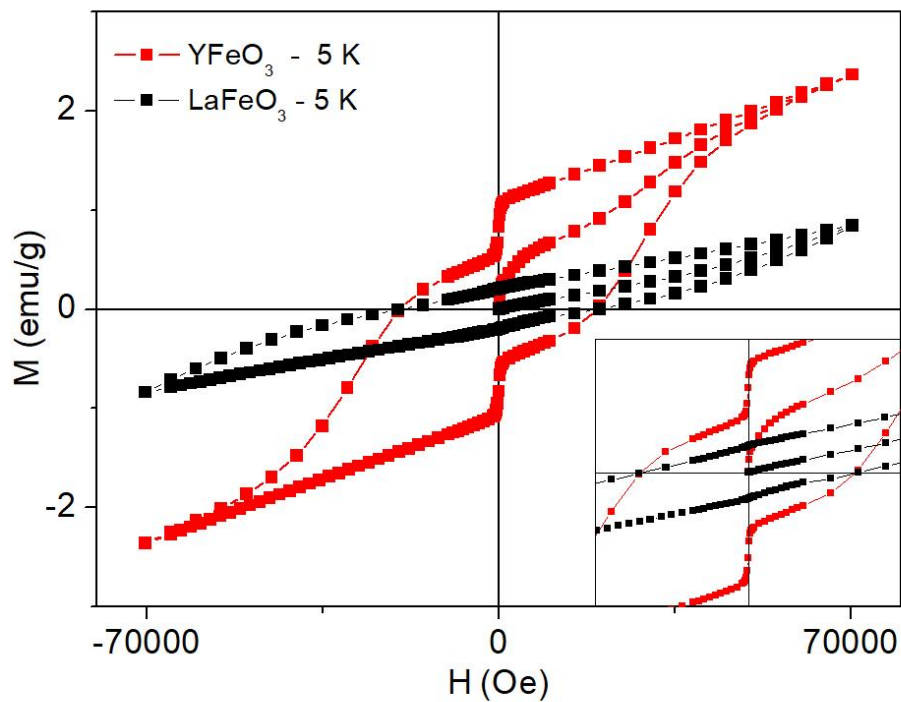


Figura 54: Medidas de magnetização em função do campo aplicado nas amostras de YFeO_3 e LaFeO_3

4.2 Estudo das propriedades estruturais e vibracionais do composto $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

As propriedades estruturais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,00; 0,20; 0,40; 0,50; 0,60; 0,80$ e $1,00$ foram analisadas por medidas de difração de raios x, acompanhado pelos refinamentos utilizando o método de Rietveld. Os difratogramas de raios x são mostrados na Figura 55. O padrão de DRX obtido nas amostras é representado por um “x” preto, os resultados das curvas de ajustes obtidos através do refinamento são mostrados em linha vermelha e a diferença entre os padrões obtidos pela difração de raios x, as curvas de ajuste do refinamento são apresentadas em linhas azuis.

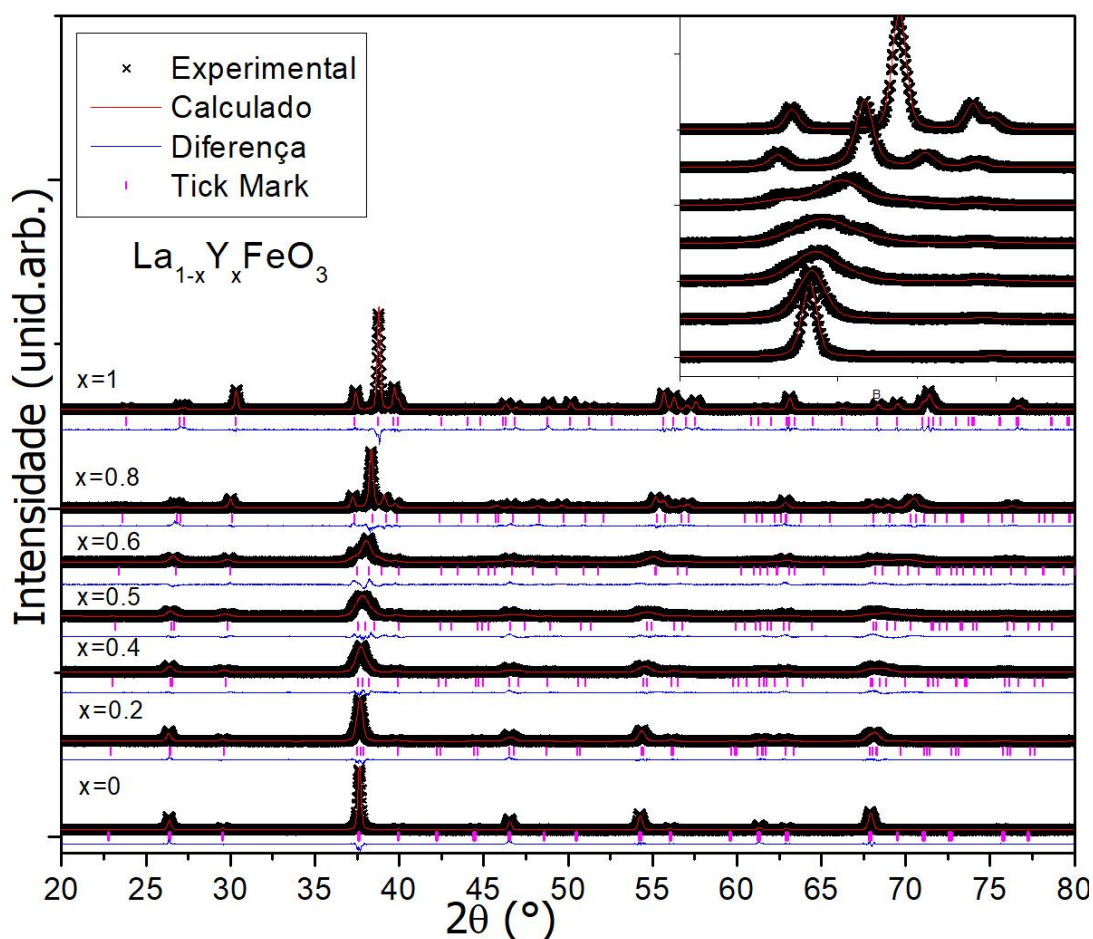


Figura 55: Difratoograma das amostras produzidas de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ (em preto), os padrões cristalográficos da literatura (em vermelho), e a diferença entre os padrões calculados e produzidos. Na inserção uma ampliação dos picos principais da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

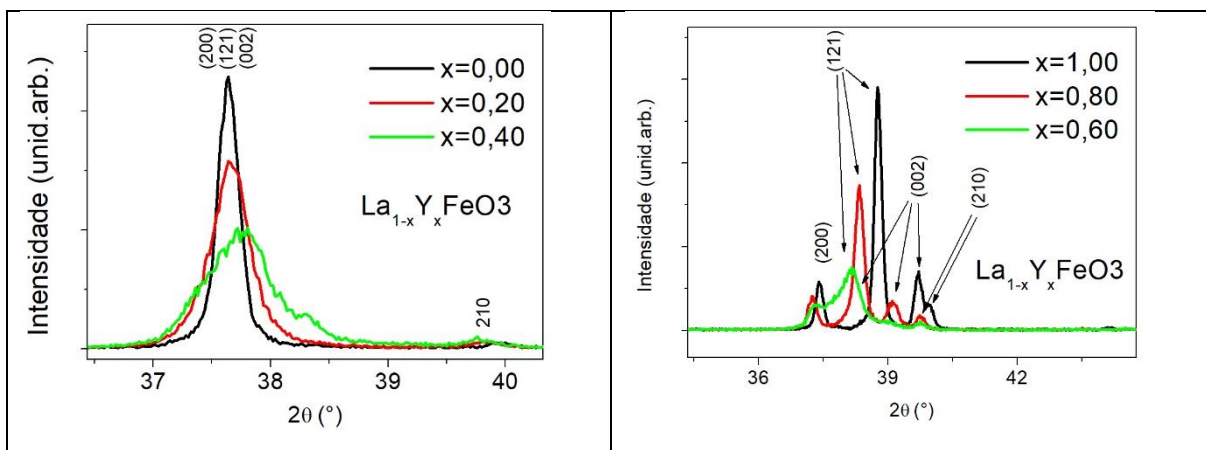


Figura 56: Ampliação dos picos principais dos difratogramas da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,00$; $0,20$ e $0,40$ (a) e para $x = 0,60$; $0,80$ e $1,00$ (b) indicando os planos cristalográficos responsáveis pelos picos.

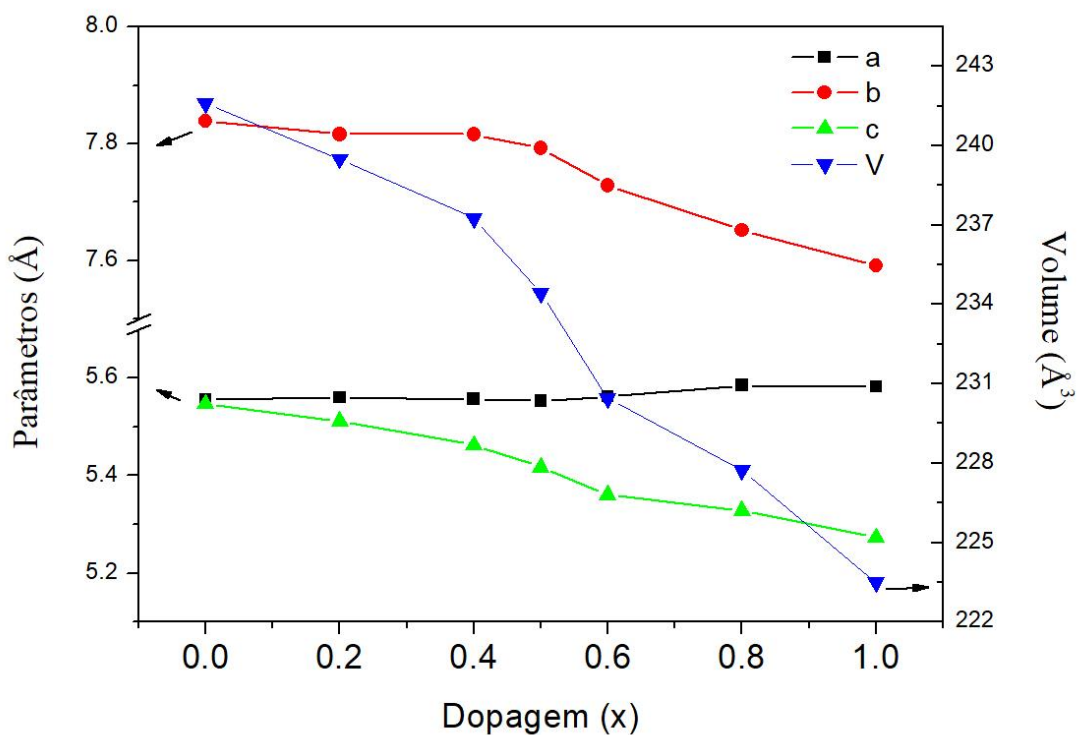


Figura 57: Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da dopagem para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

Através dos dados da difração de raios x podemos ver que não há picos referentes a fases secundárias. Indicando que o método da combustão pode ser usado para obter as ortoferritas ($\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$) livres de fases secundárias. Além disso, é possível afirmar que os íons de Y podem ser perfeitamente acomodados na matriz do LaFeO_3 para todo o intervalo de

substituição no sítio do lantânio ($0 \leq x \leq 1$), pois não há criação de fases secundárias nessas amostras.

O refinamento confirmou que todas as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $0 \leq x \leq 1$ apresentam estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ (62) Indexados com ICSD 164083 do LaFeO_3 para $0,00 \leq x \leq 0,40$ e ICSD 80866 do YFeO_3 para $0,50 \leq x \leq 1,00$ essa estrutura para esses materiais é esperado pela literatura [167].

Com o intuito de analisar mudanças nos difratogramas entre as estruturas ortorrômbica, é apresentado na Figura 56, uma ampliação dos picos principal das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para com $0,00 \leq x \leq 0,40$ e $0,60 \leq x \leq 1,00$. No caso da primeira imagem o pico é a junção (convolução) dos picos referentes aos planos (200), (121) e (002). É possível notar um deslocamento dos picos principais para altos ângulos com o aumento da quantidade de Y^{3+} . Esse comportamento está diretamente relacionado as mudanças dos parâmetros de rede na matriz do LaFeO_3 , devido as diferenças dos raios iônicos entre o La^{3+} e o Y^{3+} . Com o aumento da quantidade de Y (para $x < 0,60$), os picos diminuem sua intensidade e alargam, isso pode ser atribuído a separação dos picos referentes aos planos e a diminuição da cristalinidade por conta da inserção de um elemento com raio menor desestabilizando a estrutura.

O efeito inverso pode ser visto quando é diminuído a quantidade de Y na matriz do lantânio como pode ser notado na Figura 56, isso provoca uma diminuição na intensidade e um alargamento de cada pico separadamente que pode ser provocado por conta da diminuição da cristalinidade pela inserção de elemento com raios diferentes desestabilizando a estrutura. Além disso há uma leve tendência dos picos irem para baixos ângulos que seria proveniente das mudanças nos parâmetros de rede.

A Tabela 2 apresentam os dados dos parâmetros de rede e do volume obtidos no refinamento. O método de refinamento Rietveld apresentou bons resultados, quando analisado através do χ^2 , variando entre 1,626 e 3,415. Os dados do refinamento estão consistentes com os que são apresentados na literatura [167].

Com a inserção de Y^{3+} no sítio do La, podemos observar uma diminuição nos parâmetros de rede, b e c e do volume da célula, conforme é esperado pela literatura isso pode ser atribuído a diferença entre os raios iônicos do ítrio e do lantânio, dado que o ítrio possui um raio menor da ordem de $r(\text{Y}^{3+}) = 1,10 \text{ \AA}$ [180], enquanto que o lantânio possuem um raio da

ordem de $r(\text{La}^{3+}) = 1.36 \text{ \AA}$ [180]. A Figura 57 apresenta as variações dos parâmetros da célula cristalina e volume em função das dopagens nas amostras com estrutura ortorrômbica.

Tabela 2: Dados dos parâmetros de rede e do volume obtidos no refinamento das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

Parâm.	$x = 0,00$	$x = 0,20$	$x = 0,40$	$x = 0,50$	$x = 0,60$	$x = 0,80$	$x = 1,00$
$a \text{ (\AA)}$	5,556419	5,560104	5,556859	5,552738	5,562424	5,584723	5,582567
$b \text{ (\AA)}$	7,838096	7,816093	7,816119	7,792246	7,728613	7,652536	7,591843
$c \text{ (\AA)}$	5,547204	5,511047	5,462678	5,417727	5,360318	5,32871	5,273063
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	241,5904	239,5007	237,2609	234,4158	230,4391	227,7346	223,4828
R_{wp}	0,2439	0,2327	0,2667	0,3089	0,2878	0,2368	0,2194
R_p	0,1836	0,1595	0,1955	0,2314	0,2294	0,1684	0,1661
χ^2	1,626	1,689	2,402	3,415	3,096	2,456	2,734

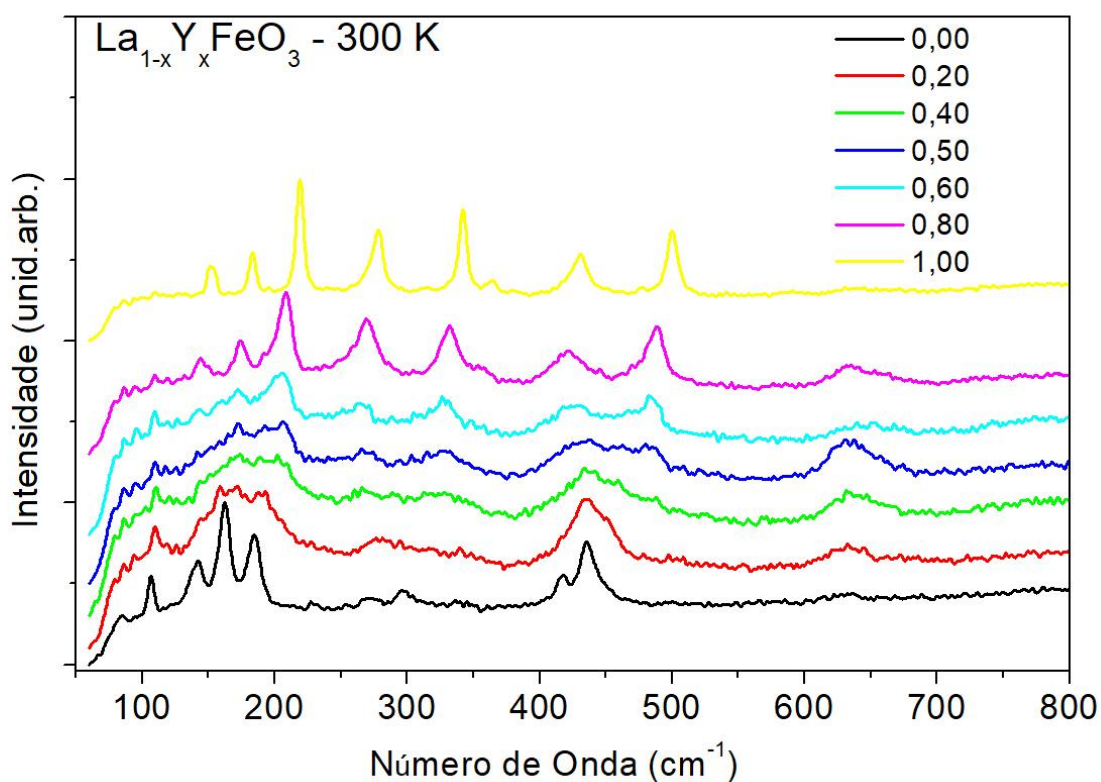


Figura 58: apresenta as medidas de espectroscopia Raman das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $0 \leq x \leq 1$ medidos em 300 K

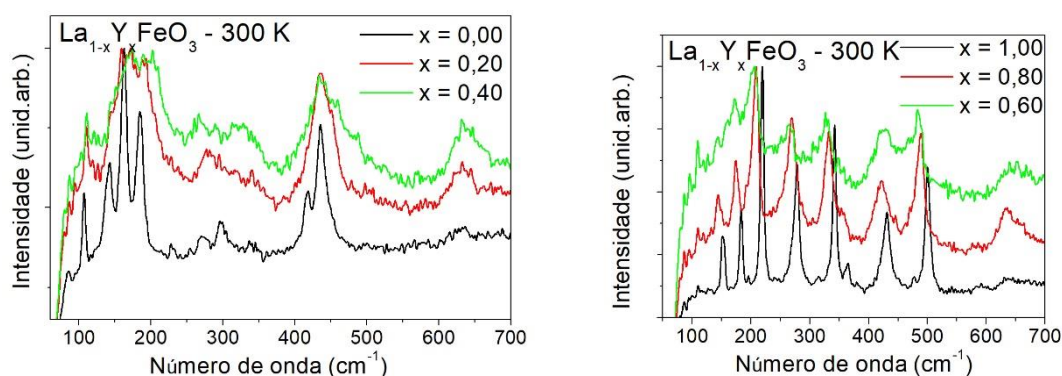


Figura 59: Espectros das medidas de Raman das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,00$, $0,20$ e $0,40$ (a) e para $x = 0,60$, $0,80$ e $1,00$ (b) medidos em temperatura ambiente.

Como foi discutido anteriormente, os picos referentes ao sítio A no caso do LaFeO_3 localizam-se abaixo de 200 cm^{-1} . Com o aumento da quantidade de ítrio, é possível notar que esses picos, referentes ao sítio A, deslocam-se para a direita, localizando-se abaixo de 250 cm^{-1} . Enquanto que os picos referentes aos oxigênios e aos octaedros, que estão acima de 200 cm^{-1} separam-se e aumentam suas intensidades. Todas essas mudanças são associadas a inserção do ítrio na matriz da ortoferrita de lantânio. Dado que a inserção do ítrio induz uma diminuição na célula cristalina, e com isso, provoca um endurecimento nas vibrações, que por sua vez é refletido no aumento da frequência e intensidade dos picos. O inverso ocorre quando diminui a quantidade de Y, onde os picos tendem a se deslocar para mais baixas frequências. Isso é provocado pelo amolecimento dos modos vibracionais.

Com o intuito de analisar as variações das intensidades dos modos vibracionais nas medidas de Raman em função da temperatura são apresentados na Figura 60 os gráficos das intensidades dos picos referentes aos modos vibracionais em temperatura ambiente para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,20$, $0,40$, $0,50$, $0,60$ e $0,80$.

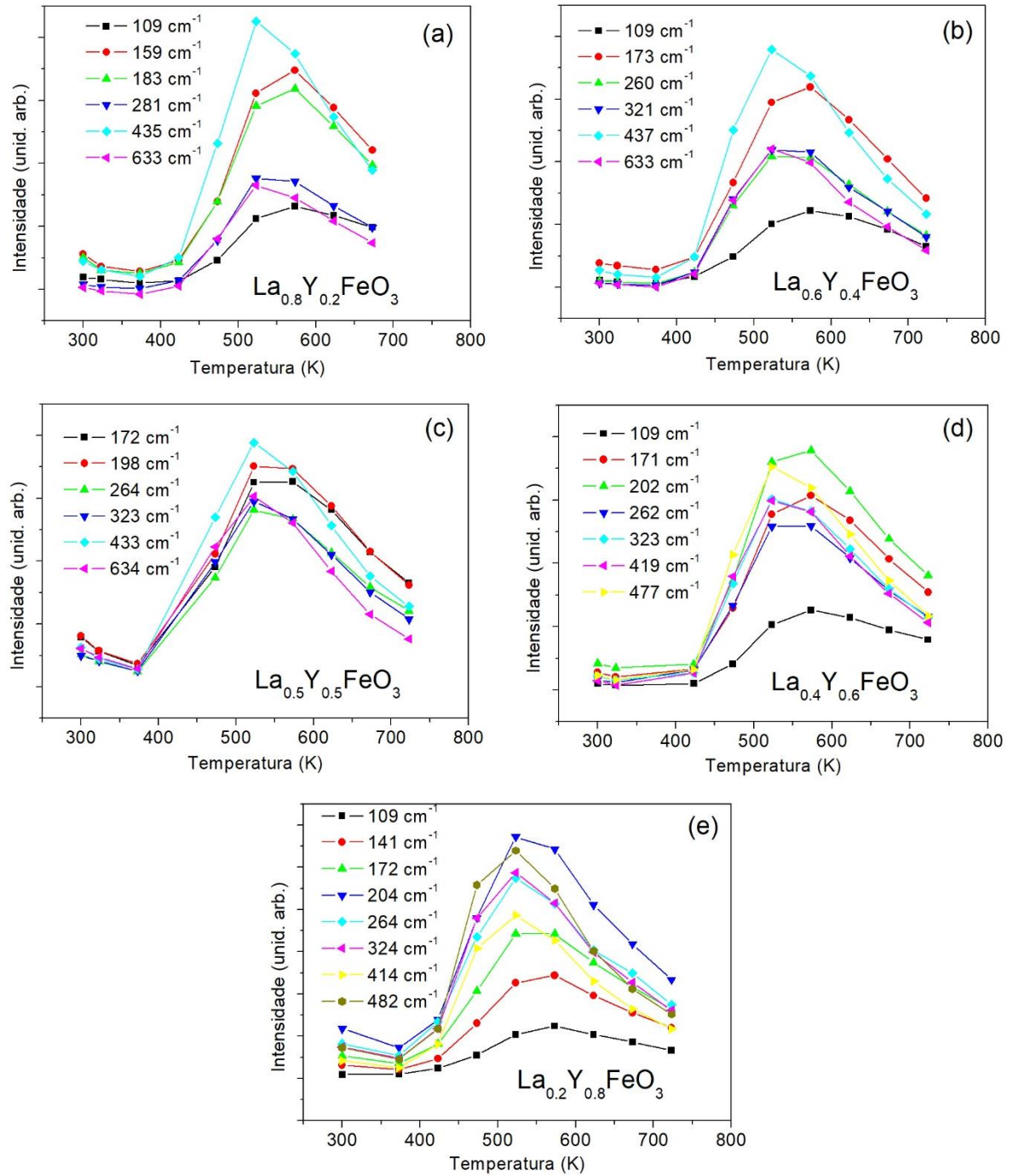


Figura 60: Gráficos das intensidades em função da temperatura dos picos de espectroscopia Raman da amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. Identificados de acordo com os picos obtidos em temperatura ambiente.

Na Figura 60 é possível notar que há um aumento da intensidade dos modos vibracionais em torno de 500 K em as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,20, 0,40, 0,50, 0,60$ e $0,80$. Esse comportamento foi identificado e discutido anteriormente nas amostras de LaFeO_3 e YFeO_3 . E esse comportamento anômalo foi atribuído a um possível acoplamento spin-fônon que as amostras eventualmente possuem.

4.3 Efeito da dopagem não-isovalente no sítio A na reversão da magnetização no composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$

A Figura 61 mostra os padrões de difração de raios x para o composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ para $x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$, juntamente com o refinamento pelo método de Rietveld. Os padrões de DRX são representados pelo símbolo “x” preto, os ajustes obtidos pelo método de Rietveld são mostrados como uma linha vermelha e a diferença entre os padrões obtidos pela difração de raios x e as curvas de ajuste do refinamento de Rietveld são apresentadas em linhas azuis e os sinais de picos são apresentados em rosa, abaixo de cada pico.

A Figura 62 apresenta as estruturas cristalinas para os compostos com estrutura ortorrômbica e romboédrica. No lado esquerdo da figura em (A) é mostrado a estrutura ortorrômbica do composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ e no lado direito da figura em (B) é mostrado a estrutura romboédrica do composto $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Na estrutura ortorrômbica, cada íon do sítio B (Fe/Cr) está rodeado por seis átomos de oxigênio, formando um octaedro $\langle(\text{Fe/Cr})\text{O}_6\rangle$ que apresentam uma distorção que é caracterizada pelos ângulos Fe/Cr-O1-Fe/Cr, Fe/Cr-O2-Fe/Cr. Cada octaedro $\langle(\text{Fe/Cr})\text{O}_6\rangle$ possui dois oxigênios equivalentes rotulados por O1 que estão localizados nos ápices. Quatro oxigênios localizados na base do octaedro onde a cada dois oxigênios O2 antagônicos possuem distâncias idênticas com o sítio B podendo ser representados por O2 (2x). Os átomos do sítio A (La/Sr) estão localizados nos interstícios entre 8 octaedros, sendo coordenado por 12 oxigênios vizinhos.

Na estrutura cristalina romboédrica, cada íon do sítio B (Fe/Cr) está rodeado por seis átomos de oxigênio equidistantes deste íon, formando um octaedro $\langle(\text{Fe/Cr})\text{O}_6\rangle$ que possui uma distorção que é caracterizada pelo ângulo de inclinação Fe/Cr-O1-Fe/Cr. Os átomos do sítio A (La/Sr) estão localizados nos interstícios entre 8 octaedros, sendo coordenado por 12 oxigênios vizinhos.

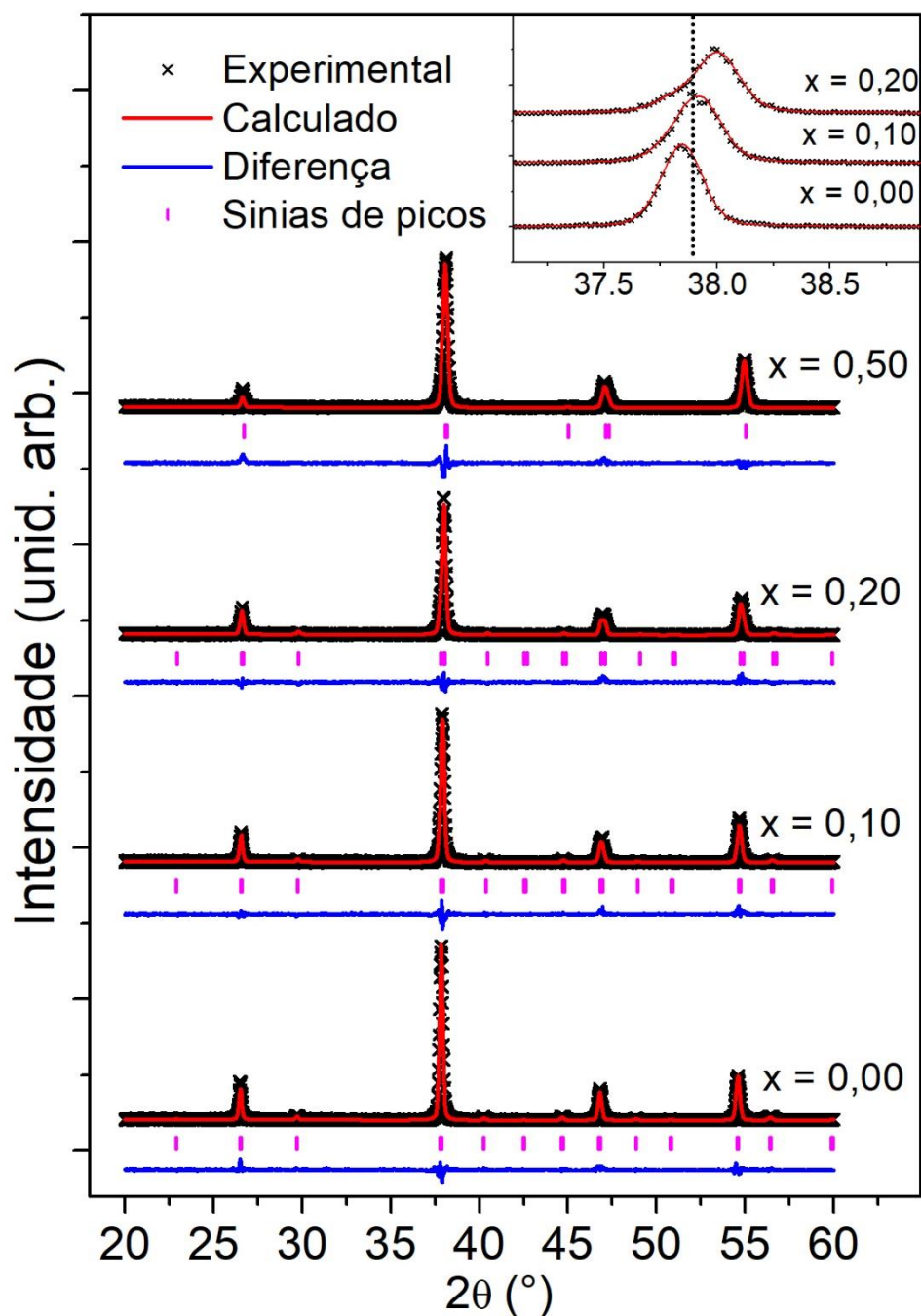


Figura 61: Difratoograma das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20$ e 0.50). Em cada difratograma é apresentado o padrão experimental (“x” preto) a curva de ajuste pelo refinamento Rietveld (linha vermelha) a diferença entre o padrão experimental da curva obtida pelo refinamento pelo método de Rietveld (em azul) e os sinais de picos (rosa) abaixo de cada pico. Na inserção é apresentado a ampliação dos picos principais das amostras com estruturas ortorrômbicas ($x = 0.00, 0.10$ e 0.20).

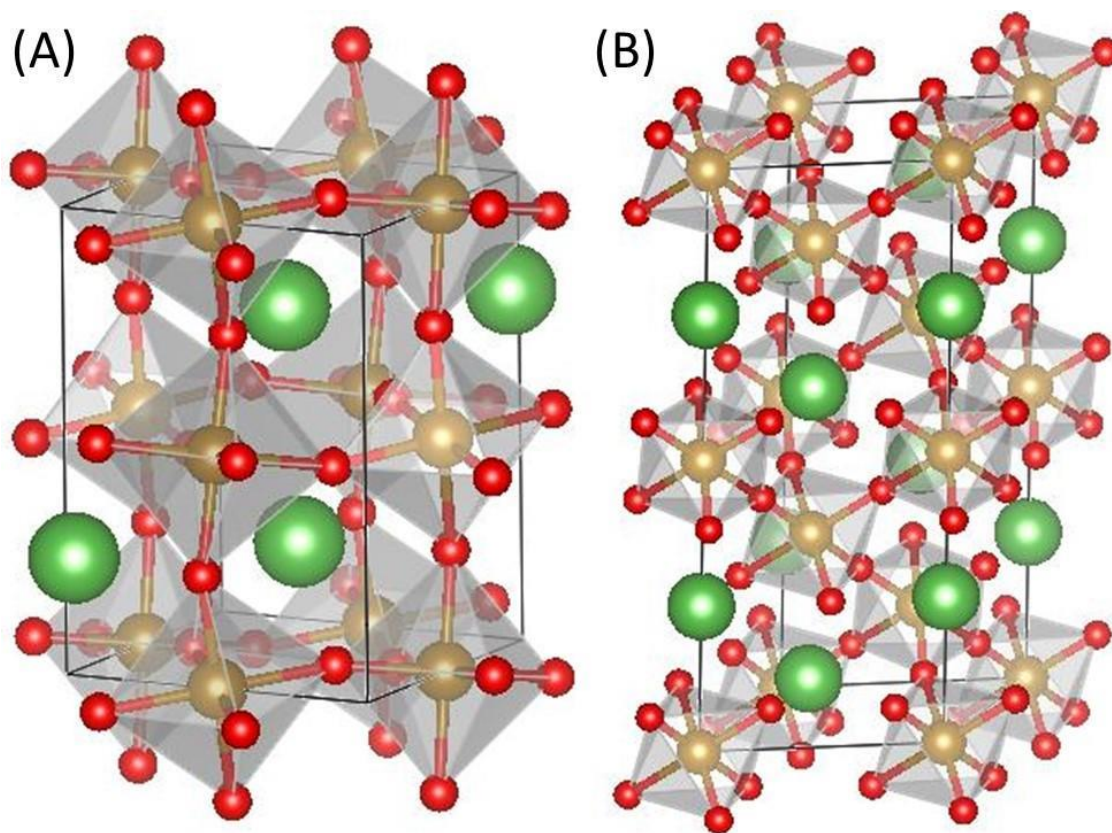


Figura 62: Representação da estrutura cristalina de uma célula unitária da ortorrômbica da amostra $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (A) e romboédrica da amostra de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (B) representadas da seguinte forma: oxigênios (esferas vermelhas), elementos do sítio A (esferas verdes), sítio B (esferas marrons), octaedros $\langle \text{Fe/Cr} \rangle \text{O}_6$ cinza. Essas imagens foram criadas no programa Vesta.

Através dos dados da difração de raios x é possível notar que as amostras apresentam fase única. Também podemos afirmar que os íons de Sr^{2+} podem ser acomodados na estrutura da matriz $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ causando distorções dos octaedros até um limite de 50 % de Sr no sítio do La. As amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ com $x = 0,00, 0,10, 0,20$ apresentam estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (62) indexados com cartão ICSD número 153513 do $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, que está de acordo com a estrutura reportada na literatura [172,181,182,183,184].

Com o aumento da quantidade de Sr^{2+} para $x = 0,50$ ocorreu uma transição estrutural indo de uma estrutura, passando de ortorrômbica para uma estrutura romboédrica com grupo espacial $R\bar{3}c$ (167) indexados com cartão ICSD número 173020 do $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$. No difratograma o que caracteriza a transição estrutural é a ausência de picos como os que estão

localizados 29,7°, 40,2° e 56,4° respectivamente referentes aos planos (111) (021) e (221) da estrutura ortorrômbica. Essa mudança estrutural com o aumento de Sr^{2+} é reportado na literatura para amostras que possuem no sítio A o lantânio e no sítio B ferro e/ou cromo [172,185,186,187,188,189,190,191,192].

Com o intuito de analisar mudanças nos difratogramas entre as estruturas ortorrômbica, é apresentado na inserção da Figura 61, localizado no canto superior direito, uma ampliação dos picos principais das amostras com $0,00 \leq x \leq 0,20$. Na estrutura ortorrômbica este pico apresenta uma multiplicidade 3 pois os planos (200), (112) e (020) apresentam mesmo ângulo de Bragg. É possível notar um deslocamento dos picos principais para altos ângulos com o aumento da quantidade de Sr^{2+} . Esse comportamento está diretamente relacionado as mudanças dos parâmetros de rede na matriz do $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, devido as diferenças dos raios iônicos e das valências entre o La^{3+} e o Sr^{2+} , dado que o raio do $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,44 \text{ \AA}$ [180] e do $r(\text{La}^{3+}) = 1,36 \text{ \AA}$ [180].

A qualidade dos refinamentos pelo método de Rietveld pode ser medida através dos parâmetros de qualidade do ajuste como é o caso do χ^2 que em nossos refinamentos esta variando entre 1,13 e 1,47. A Tabela 3 apresenta os dados obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$) tratadas termicamente a 1300 °C por 24 h, os valores estão consistentes com os que são apresentados na literatura [73,187,188]. Dentre os dados resumidos na Tabela 3 temos os parâmetros de rede, volume da célula unitária, as distâncias entre os oxigênios (O1 e O2) e os elementos do sítio B (Fe e Cr) e os ângulos formados entre O1-Fe/Cr-O1 e O2-Fe/Cr-O2.

Com o aumento da quantidade de Sr^{2+} no sítio A, há uma diminuição nos parâmetros de rede, do volume da célula, distâncias entre o sítio B e os oxigênios. A Figura 63 apresenta as variações dos parâmetros da célula cristalina e volume em função das dopagens nas amostras com estrutura ortorrômbica. Contudo não é possível compara com a estrutura romboédrica pois sua célula unitária apresenta diferentes quantidades de átomos. Entretanto a distância entre os elementos do sítio B (Fe/Cr) e o oxigênios próximos é menor na estrutura romboédrica que qualquer distância entre os mesmos elementos na estrutura ortorrômbica.

Tabela 3: Dados dos refinamentos Rietveld das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20, 0,50$) tratadas termicamente a 1300 °C por 24 h.

<i>Parâmetros</i>	<i>x = 0,00</i>	<i>x = 0,10</i>	<i>x = 0,20</i>	<i>x = 0,50</i>
<i>a</i> (Å)	5,5255	5,5225	5,5222	5,4847
<i>b</i> (Å)	5,5147	5,5003	5,4872	-
<i>c</i> (Å)	7,8012	7,7837	7,7616	13,3738
<i>V</i> (Å ³)	237,7184	236,4411	235,1939	348,4163
<i>Fe-O1</i> (x2)/(x6) (Å)	1,9881	1,9838	1,9784	1,9427
<i>Fe-O2</i> (x2) (Å)	1,9912	1,9886	1,9866	-
<i>Fe-O2</i> (x2) (Å)	1,9812	1,9776	1,9746	-
<i>Fe-O1-Fe</i> (°)	157,6065	157,5702	157,5105	170,6076
<i>Fe-O2-Fe</i> (°)	158,5971	158,606	158,6273	-
<i>wRp</i>	0,2539	0,2659	0,2748	0,2714
<i>Rp</i>	0,157	0,1703	0,1809	0,1763
<i>X</i> ²	1,13	1,241	1,395	1,477

Com o aumento do teor de estrôncio no sítio do lantânio, é possível notar uma diminuição dos parâmetros de rede *a*, *b*, *c* e do volume da célula unitária. Esse é um fenômeno contra intuitivo se for analisado somente pelas mudanças dos raios iônicos dos elementos, pois o estrôncio, que possui raio iônico maior que o lantânio, e quando o estrôncio é inserido na célula unitária nós observamos uma diminuição dos parâmetros de rede.

A redução dos parâmetros de rede do composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ com a inclusão do estrôncio no sítio do La pode ser compreendido se levamos em conta as mudanças de valência que esta substituição induz no composto. O estrôncio que possui valência 2+ e raio iônico $r(\text{Sr}^{2+})=1,44$ Å [180], enquanto que o lantânio possui valência 3+ e raio iônico $r(\text{La}^{3+})= 1,36$ Å [180].

A substituição do La^{3+} pelo estrôncio com valência 2+ induz uma mudança de valência nos íons de ferro e de cromo que ocupam o sítio B da perovskita. Em amostras estequiométricas de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, é esperado que os elementos de Fe e Cr apresentem valências 3+. Porém as medidas de XPS mostraram que há íons com valências diferentes de 3+, que pode ser atribuído a não estequiometria do oxigênio ou mesmo por volatilização do lantânio devido ao processo de produção e aos tratamentos térmicos. Com a inserção de Sr^{2+} foi notado que os elementos de Fe^{2+} , Fe^{3+} e $\text{Cr}^{3+/4+}$ diminuem, enquanto que os íons Fe^{4+} e Cr^{6+} aumentam sua quantidade. Com o aumento de Sr^{2+} íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} que apresentam raios $r(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}} = 0,645$ Å e $r(\text{Fe}^{2+})_{\text{VI}}$

= 0,78 Å dão lugar aos íons de Fe^{4+} que apresentam raios iônicos menores, $r(\text{Fe}^{4+})_{\text{VI}} = 0,585$ Å. Além disso, os íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} que apresentam raios $r(\text{Cr}^{3+})_{\text{VI}} = 0,615$ Å e $r(\text{Cr}^{4+})_{\text{VI}} = 0,55$ Å respectivamente, dão lugar a íons de Cr^{6+} que apresentam raios menores da ordem de $r(\text{Cr}^{6+})_{\text{VI}} = 0,44$ Å. Desta forma, a inclusão do Sr^{2+} na estrutura faz surgir íons de Fe e Cr com raios menores, e assim são responsáveis por diminuir as distâncias entre os íons de oxigênios e os íons que ocupam o sítio B e são responsáveis pela diminuição dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária. A Tabela 3 e a Figura 63 mostram que as distâncias entre os íons do sítio B e oxigênios O1 e O2 diminuem com a inserção do Sr^{2+} na estrutura. Esta redução nas distâncias entre os elementos também leva uma transição estrutural de ortorrômbica para romboédrica. A redução do volume da célula unitária com a inclusão de estrôncio no sítio do lantânio também é reportada nos compostos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [187,189,192] sendo atribuído a mudança de valência no sítio do elemento B.

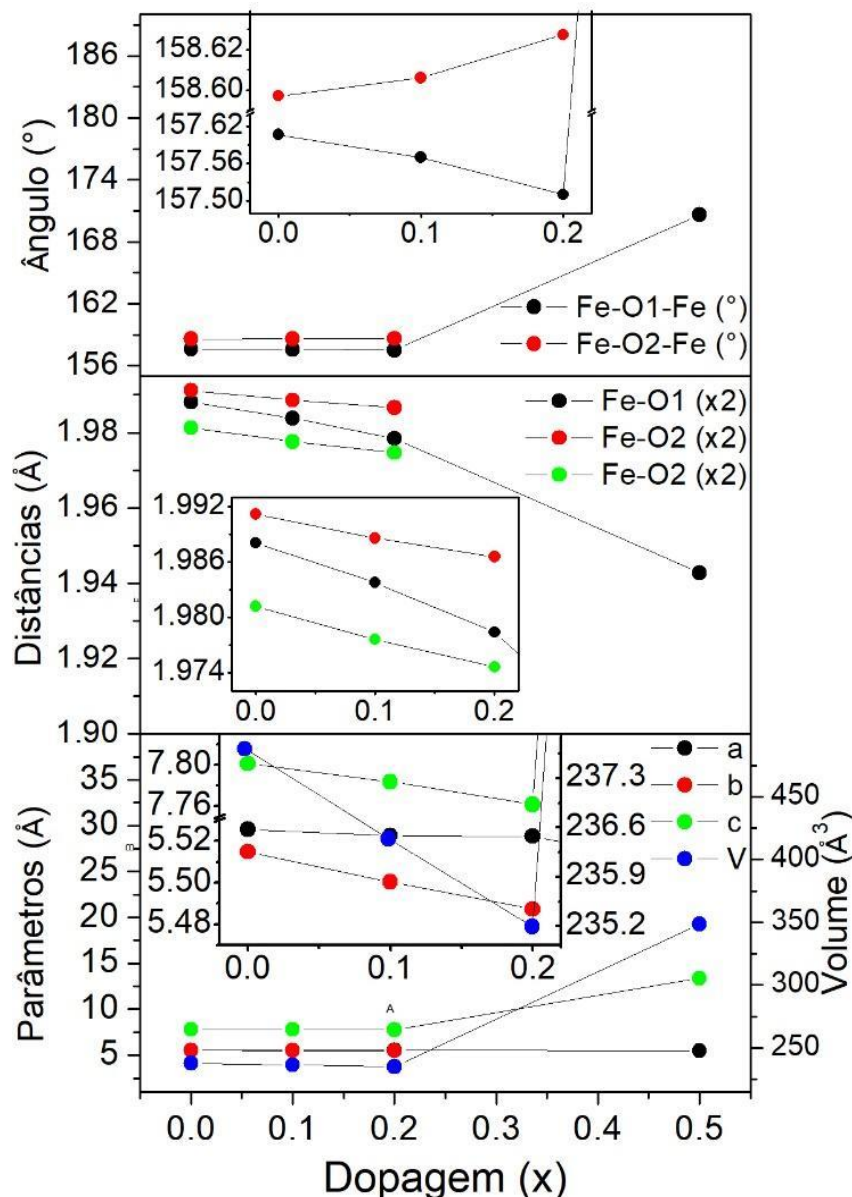


Figura 63: Parâmetros das células unitárias das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0,00$ 0,10, 0,20) tratadas termicamente a 1300 °C por 24 h. Parâmetros a, b, c e volume da célula unitária (A). Distâncias entre os elementos do sítio B e os oxigênios O1 e O2 (B). Ângulos formados entre os O1-Fe/Cr-O1 e O2-Fe/Cr-O2. Inserção de cada gráfico apresentam os parâmetros para as amostras com estruturas ortorrômbica onde $x = 0,00$ 0,10 e 0,20.

As medidas magnéticas foram realizadas afim de avaliar a influência da substituição de estrôncio no sítio do lantânio. Para isso, foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura utilizando os protocolos FC (field cooled) e ZFC (zero field cooled) no intervalo de temperatura entre 5 e 350 K. As curvas de magnetização para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ onde $x = 0,00$ 0,10, 0,20 e 0,50, são apresentados na Figura 64. As curvas de ZFC são representadas pelos símbolos (círculo) vazio enquanto que as curvas de FC estão

representadas pelos símbolos (círculos) preenchidos. Nas inserções dentro da Figura 64 são mostrados uma ampliação das medidas nas regiões próximo a inversão do campo magnético. Na Figura 64 é possível observar que a temperatura da inversão da magnetização decresce com a inclusão do Sr na célula, sendo este efeito ausente nas amostras meia dopada com Sr. Os valores de T_{max} (temperatura do máximo da magnetização da curva FC) e T_{comp} (temperatura onde há a inversão da magnetização) são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores obtidos das curvas de magnetização utilizando os protocolos FC e ZFC para o composto $La_{1-x}Sr_xFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ com $x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$, as amostras aqui foram submetidas a um campo magnético de 100 Oe

Sr^{2+} (x)	T_{comp} (K)	T_{max} (K)	Mag em T_{max} (emu/g)x10 ⁻²	Temp onde FC cruza ZFC (K)	Mag onde FC cruza ZFC (emu/g)x10 ⁻²	Mag de FC em 5K (emu/g)x10 ⁻²	Mag de FC e ZFC em 350 K (emu/g)x10 ⁻²
0,00	215	279	0,2575	255	0,2214	-2,1559	0,2280
0,10	211	254	0,2671	229	0,1676	-8,3403	0,1360
0,20	181	224	0,3069	194	0,1397	-8,5240	0,1116
0,50	-	-	-	-	-	1	0,2533

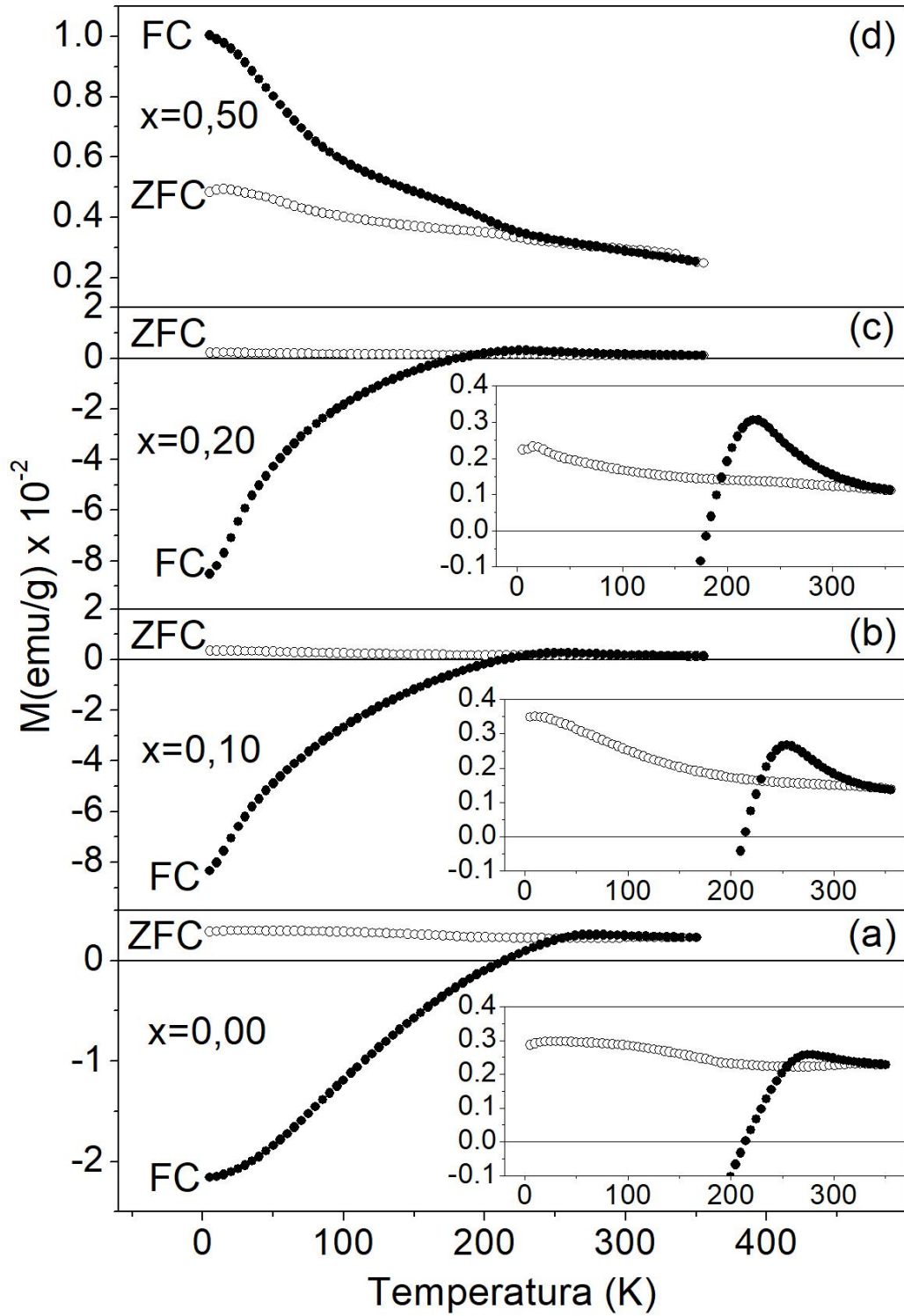


Figura 64: Medidas magnéticas da magnetização em função da temperatura para dois protocolos FC (círculos preenchidos) e ZFC (círculos vazios) para amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Nas inserções da Figura 64 é possível verificar que as curvas de magnetização obtidas utilizando o protocolo ZFC possuem valores positivos em todo intervalo de temperatura medido e para todas as amostras dopadas aqui obtidas. O valor da magnetização das curvas ZFC decrescem com o aumento da temperatura. É possível observar que a amostra com $x = 0,20$ apresenta, claramente um pequeno pico em torno de 17 K atingindo um valor máximo de magnetização de $0,232 \times 10^{-2}$ emu/g.

O valor da magnetização da curva ZFC em 350 K para amostra com estrutura ortorrômbica ($0,00 \leq x \leq 0,20$) diminui com o aumento da quantidade de estrôncio no sítio do lantânio como pode ser visto na Tabela 4. Entretanto para $x = 0,50$ houve um aumento da magnetização. Em 5 K não há um padrão quanto o valor da magnetização, mostrando que a amostra com $x = 0,50$ apresenta o maior valor seguida da amostra com $x = 0,10$ como pode ser visto na Tabela 4.

As curvas de magnetização utilizando o protocolo FC apresenta valores positivos da magnetização para todas as amostras em 350 K. Para a amostra com $x = 0,50$ que apresenta uma estrutura romboédrica, a curva de FC atinge o valor máximo da magnetização em 5 K. As amostras com estrutura ortorrômbica, onde $0,00 \leq x \leq 0,20$, as curvas FC cruzam com as curvas ZFC. Essas curvas (FC) de magnetização atingem seu valor máximo em uma temperatura definida como T_{\max} . Para o composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$) o valor da magnetização máxima para as curvas de FC está compreendido entre as temperaturas de 224 e 279 K. É possível perceber na Tabela 4 e Figura 64 que o valor de T_{\max} decresce e a magnetização aumenta com o aumento do teor de estrôncio no sítio do lantânio. As curvas FC cruzam as curvas ZFC em T_{cross} . Com a inserção de Sr^{2+} , temperatura onde isso ocorre decresce, assim como a magnetização nesse ponto. As curvas de FC cruzam o eixo zero de magnetização na temperatura de compensação (T_{comp}), neste ponto a magnetização total é zero. É possível notar na Tabela 4 que T_{comp} decresce com a inserção de Sr^{2+} . Para as amostras onde $0,00 \leq x \leq 0,20$ o valor da magnetização é negativo para toda temperatura $T < T_{\text{comp}}$. Esse fenômeno representa uma reversão espontânea da magnetização com a temperatura que é denominado na literatura de magnetização reversa, dado o fato que o campo magnético aplicado é inverso ao momento magnético resultante do material nessa faixa de temperatura. A Figura 65 representa as direções dos momentos magnéticos das curvas de FC e do campo magnético aplicado para temperaturas abaixo e acima de T_{comp} .

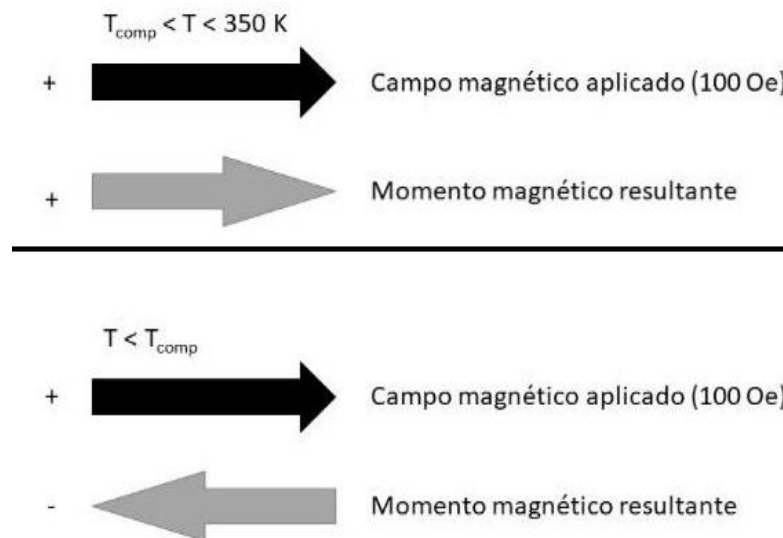


Figura 65: Representação do campo magnético aplicado e do momento resultante das amostras nas curvas de FC para as diferentes configurações. Em preto representa a direção do campo magnético aplicado de 100 Oe, em cinza representa a direção do momento magnético resultante no material.

O fenômeno da magnetização reversa ou magnetização negativa tem sido bastante estudado, entretanto sua origem ainda não é completamente clara. O composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ pode ser analisado através das interações magnéticas que existem entre os íons de ferro e cromo que são: $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$.

Ligações $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ são claras quanto ao seu ordenamento antiferromagnético *canted*. Na literatura acredita que nos compostos de Fe e Cr formam alguns *clusters* no qual o fraco ferromagnetismo gerado pelo *canted* das redes de Fe^{3+} e Cr^{3+} se acoplam antiparalelamente. A magnetização reversa seria produzida pelas diferentes temperaturas de transição das duas subredes ou *clusters* de ferro e cromo. Deixando claro, que esses *clusters* são regiões nas amostras que apresentam maior quantidade de Fe e Cr. Essa proposta é defendida em diversos estudos com por exemplo: Vijayanandhini *et al.* [61], Billoni *et al.* [59] Shi *et al.* [66], Yin *et al.* [67] e outros.

No caso das ligações entre $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ não é claro quanto a suas interações magnéticas. Entretanto, há propostas na literatura que discutem uma interação de troca entre o Fe e Cr e essas interações originariam interações do tipo $\text{Fe}^{3+}(\text{d}5)\text{-O-Cr}^{3+}(\text{d}3)$ com um ordenamento ferromagnético. Com base nas regras de Goodenough-Kanamori [193,194]. Esse fenômeno foi discutido por Miura *et al.* [195], além disso há relatos de ferromagnetismo em filmes finos

produzidos por Ueda *et al.* [196]. Porém, é importante ressaltar que esse tipo de comportamento não é identificado em amostra do tipo bulk. Além do mais, não se sabe ao certo se essas interações influenciariam a MR e em caso afirmativo como seria essa influência. Na análise feita nesse texto foi desconsiderada os efeitos das interações do tipo $\text{Fe}^{3+}(\text{d}5)\text{-O-Cr}^{3+}(\text{d}3)$ para a ocorrência da MR. Contudo, o conceito dos *clusters* de Fe e Cr no qual a componente do fraco ferromagnetismo se acoplam antiparalelamente será usado aqui para analisar a origem da MR e a influência da inserção de Sr^{2+} no composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

Conforme foi discutido anteriormente, a inserção de Sr^{2+} na matriz de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ provoca uma mudança na valência dos íons no sítio B. Os íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} atuam na rede como íons paramagnéticos isolados, que sofrem a ação do campo magnético externo e interno e induz uma mudança de magnetização no composto. Lembrando que os íons de Cr^{4+} não puderam ser quantificados pois suas linhas nas medidas de XPS são próximas as de Cr^{3+} , e os elementos de Cr^{6+} não possuem spins desemparelhados, e por isso não atuam magneticamente na rede. Essa proposta é similar a defendida por Bora *et al.* [74] no composto $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ou no composto $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [70] onde baixas quantidade de Fe ($x = 0,05\text{-}0,15$) interagiriam paramagneticamente na rede de Cr^{3+} . No caso estudado aqui os íons paramagnéticos no sítio B são obtidos através da inserção de Sr^{2+} no sítio A é fundamental para uma possível explicação dos fenômenos magnéticos ocorridos.

Trabalhos realizados por outros autores dopando o elementos no sítio A também observaram alterações nas propriedades magnéticas similares a que foram percebidas neste trabalho, como por exemplo, a diminuição da temperatura de compensação com o aumento da quantidade dos íons dopados no sítio A. Dentre os trabalhos realizados por outros autores destacamos o de Vijayanandhini *et al.* [61] que inseriu Bi^{3+} na matriz de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ e o de Shi *et al.* [66] que inseriu Ho^{3+} na matriz de $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

A Figura 66 apresentam possíveis direções dos momentos magnéticos que originariam MR e os comportamentos com a inserção de Sr^{2+} . Nessa imagem é dividida em 4 seções, para diferentes intervalos de temperatura indicado na parte superior. O campo externo é indicado com o símbolo H. As redes de ferro e cromo são indicadas por Fe e Cr respectivamente. E P_{mag} representam os íons paramagnéticos de Fe e Cr com valências diferentes de 3+. Lembrando que íons de Fe e Cr com valências diferentes de 3+ que atuam paramagneticamente com a rede, é referido aos elementos de Fe^{4+} e possivelmente, Cr^{4+} (ver apêndice). Durante o texto toda vez

que for citado momento magnético positivo ou negativo estará relacionado ao sentido do campo magnético externo.

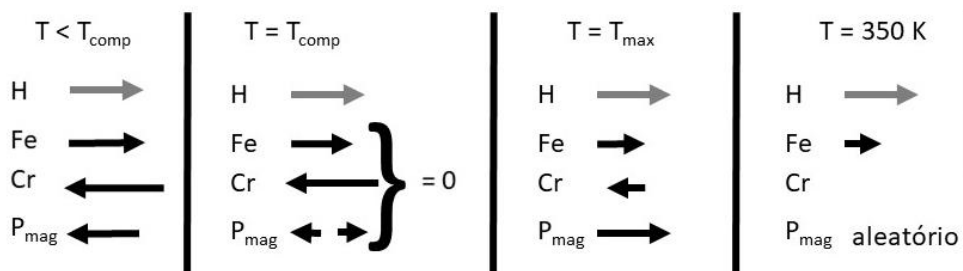


Figura 66: Representações das direções do campo magnético externo H , dos momentos magnéticos das redes de Fe, Cr e dos momentos paramagnéticos no sítio B, para diversas temperaturas.

Em 350 K, o momento magnético atuante no composto é o dos *clusters* de Fe^{3+} , isso ocorre, pois, os íons de ferro Fe^{3+} responsáveis pelo ordenamento magnético neste composto, através das interações de supertroca (do inglês – superexchange) entre $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, se ordenam em alta temperatura, fazendo com que seja verificado uma magnetização positiva na direção do campo externo aplicado neste composto. É importante ressaltar que a temperatura de Néel do LaFeO_3 onde a interação de supertroca $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ é dominante e é responsável pelo ordenamento antiferromagnético *canted* em torno de 738 K neste composto [22]. Nessa temperatura (350 K) os íons de cromo não atuam magneticamente na rede, pois assim como no composto LaCrO_3 , a interação de supertroca entre os íons $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ é a interação dominante, e só induzem ordenamento magnético em uma temperatura mais baixa, em torno do 282 K [22].

O comportamento da reversão da magnetização neste composto pode ser compreendido se considerarmos que os íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} atuam na rede de ferro como íons paramagnéticos. Neste caso, em 350 K a rede de ferro apresenta um ordenamento antiferromagnético *canted* e os íons de Cr e os íons de ferro com valência diferente de 3+ atuam como “impurezas” paramagnéticas.

A redução da magnetização em 350 K com o aumento da quantidade de Sr^{2+} nas amostras com estrutura ortorrômbica pode ser atribuída a redução das interações de superexchange de $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, pois a inserção do Sr induz uma mudança de valência nos íons de Fe^{3+} , para garantir a neutralidade da carga do composto. O valor da magnetização das amostras pode ser visto na Tabela 4 onde podemos verificar que a amostra de

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ apresenta uma magnetização de $0,228 \times 10^{-2}$ emu/g para $x = 0,00$ enquanto que $0,111 \times 10^{-2}$ emu/g para $x = 0,20$.

Com o decréscimo da temperatura (em torno de 282 K) os íons de Cr passam a interagir magneticamente através das interações de superexchange $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$. A rede de cromo se acopla antiparalelamente com o momento magnético do Fe, esta consideração está de acordo com o que é mostrado na literatura [59]. Com a diminuição da temperatura, as impurezas paramagnéticas, relativas aos íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} , em sua maior parte, se orientam sobre a influência do campo magnético interno produzido pela rede de ferro em $T > T_{\text{comp}}$. E nessa faixa de temperatura os íons paramagnéticos contribuem com um valor positivo para o momento magnético total, como pode ser visto na Figura 66. A competição entre os momentos magnéticos em sentidos contrários atribuídos a rede de ferro e aos íons que atuam como impurezas paramagnéticas faz com que seja observado um máximo na magnetização na temperatura T_{max} cuja temperatura aumenta com o aumento do teor de estrôncio já que a inclusão do estrôncio aumenta a quantidade de impurezas paramagnéticas que contribuem com um valor positivo para a magnetização.

Para temperaturas menores que 282 K, a rede de cromo se ordena e acopla antiparalelamente com os íons de ferro, contribuindo com um valor negativo para o momento magnético total, com isso para $T < T_{\text{max}}$, o momento magnético no sentido positivo passa a diminuir sua diferença em relação a rede negativa. Isso ocorre porque a rede de Cr^{3+} passa a interagir negativamente, os íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} que atuam paramagneticamente, passam também a ser influenciado pela rede de cromo que se encontra acoplada antiparalelamente com os íons de Fe e também no sentido contrário ao campo magnético externo. Isto induz uma diminuição da magnetização total, até que a magnetização seja nula em T_{comp} . Nesse ponto a magnetização resultante, das redes de Cr^{3+} e Fe^{3+} e das impurezas paramagnéticas é nula, como representado na Figura 66.

Para $T < T_{\text{comp}}$ o momento magnético produzido pela rede de cromo se torna maior que o momento magnético produzido pela rede de ferro e encontram-se orientados no sentido contrário a rede de ferro e ao campo magnético externo. Considerando que os íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} que atuam paramagneticamente na rede, são influenciados, em maior parte, pelo campo magnético interno produzido pela rede de Cr, com isso, podemos entender o aumento no valor da magnetização em 5 K com o acréscimo de Sr. Pois a inclusão do Sr reduz a quantidade de íons de Fe^{3+} fazendo surgir mais íons com valência diferente de 3+

que se orientam sob a influência do campo magnético interno produzido pela rede de cromo e que está orientada no sentido contrário ao campo magnético externo, isto faz com que os íons paramagnéticos contribuam negativamente para a magnetização total e desta forma faz com que a magnetização fique ainda mais negativa com o aumento da quantidade de Sr.

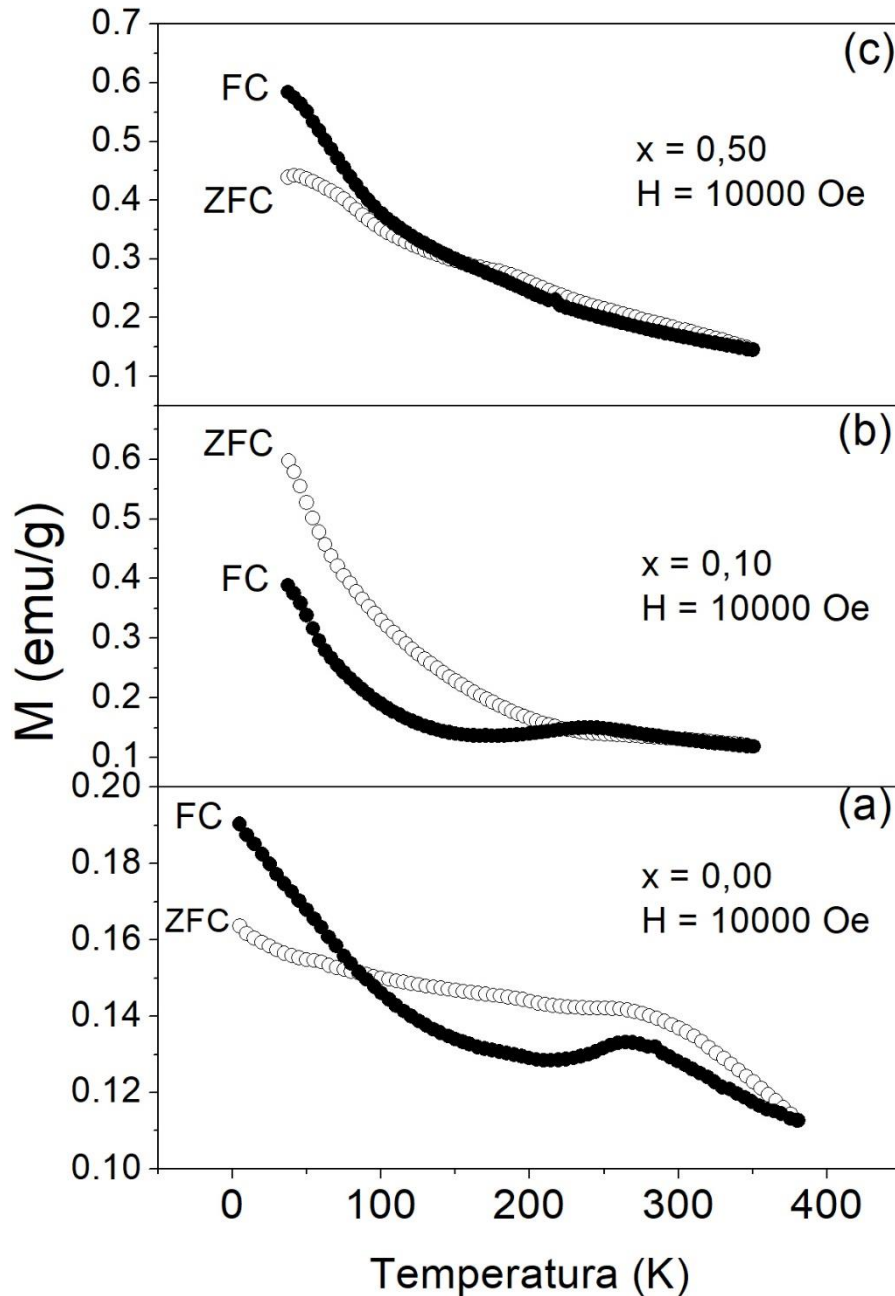


Figura 67: Medidas magnéticas da magnetização em função da temperatura para dois protocolos FC (círculos preenchidos) e ZFC (círculos vazios) para amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ para $x = 0,00$ 0,10 e 0,50, as amostras aqui foram submetidas a um campo magnético de 10000 Oe.

O efeito da magnitude do campo magnético na inversão da magnetização com as amostras com diferente teor de Sr também foi analisado através de medidas da magnetização em função da temperatura sobre um campo de 10000 Oe, utilizando os dois protocolos ZFC e FC, essas medidas são apresentadas na Figura 67. As curvas de ZFC são apresentadas por símbolos (círculos) não preenchidos, e as curvas de FC são apresentadas por símbolos (círculos) preenchidos. É possível notar claramente que todas as curvas apresentam valores positivos em toda sua extensão, indicando que o campo externo é suficientemente intenso para inverter o sentido da magnetização provocada pelos íons paramagnéticos.

Tabela 5: Valores obtidos das curvas de magnetização utilizando os protocolos FC e ZFC para o composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ com $x = 0,00, 0,10$, e $0,50$, as amostras aqui foram submetidas a um campo magnético de 10000 Oe

Sr^{2+} (x)	Temp onde FC cruza ZFC (K)	Mag onde FC cruza ZFC (emu/g).x10 ⁻²	Mag de FC em 5K (emu/g)	Mag de FC e ZFC em 380 K (emu/g)
0,00	85	0,151	0,19	0,112
0,10	233	0,145	0,388	0,118
0,50	148	0,293	0,583	0,145

Para um campo magnético externo de 10000 Oe (1 T) as curvas de magnetização em todas as amostras no modo ZFC apresentam um valor máximo em 5 K. Com o aumento da temperatura a magnetização nessas curvas decresce atingindo o seu valor mínimo em 380 K. É possível notar que a amostra com $x = 0,20$ é única na qual as curvas de ZFC apresentam valores maiores que as de FC em 5K. Acreditamos que esse resultado pode ser refeito com intuito de comprovar esse comportamento incomum. As curvas de magnetização no modo FC apresentam valores positivos em toda a sua extensão. As amostras quando submetidas a um campo magnético de 10000 Oe não apresentam o fenômeno da MR, diferentemente de quando submetidas a um campo magnético de 100 Oe onde é observado o fenômeno da MR quando $x = 0,00, 0,10$ e $0,20$.

Em 380 K é possível perceber que o valor da magnetização para ambas as curvas FC e ZFC aumenta com a dopagem. Esse fato é inverso ao apresentado para as mesmas amostras de $x = 0,00$ e $0,10$ para campos de 100 Oe, pois nesse campo a magnetização diminuía com o aumento da quantidade de estrôncio na temperatura máxima. Podemos entender isto se levarmos em consideração que para um campo magnético externo muito maior que 100 Oe, nesse caso de 10000 Oe, os momentos magnéticos dos íons paramagnéticos criados no sítio B com a inserção de Sr^{2+} , passa a se orientar a favor do campo magnético externo. O que não acontece da mesma forma para o campo magnético de 100 Oe pois o baixo campo externo juntamente com a alta temperatura impedia dos íons paramagnéticos se alinharem completamente a favor do campo externo. Enquanto que em um campo de 10000 Oe, esse campo é suficiente para orientar os íons paramagnéticos no sentido positivo, aumentando assim a magnetização em 380 K com o aumento da quantidade de estrôncio.

Na amostra com $x = 0,50$, com o decréscimo da temperatura, o valor da magnetização aumenta atingindo seu valor máximo de 10^{-2} emu/g em 5 K. Nessa amostra, as curvas de FC sobre um campo de 10000 Oe seguem um comportamento semelhante ao apresentado nas medidas realizadas com um campo magnético externo de 100 Oe, entretanto a temperatura onde é observada uma irreversibilidade nas curvas FC e ZFC (ponto no qual as curvas FC e ZFC se separam) são diferentes, sendo de 149 K para o campo magnético externo de 10000 Oe e de 279 K para um campo magnético externo de 100 Oe.

Na amostra com $x = 0$ com o decréscimo da temperatura a curva de FC passa a aumentar o valor da magnetização atingindo um máximo local de 0,1332 emu/g em 270 K. Essa temperatura é próxima de T_{max} dessa amostra quando submetida em um campo magnético externo de 100 Oe como pode ser visto na Tabela 4. A partir desse máximo local, a magnetização passa a diminuir com o decréscimo da temperatura atingindo um mínimo local de 0,1283 emu/g em 214 K mesma temperatura de compensação dessa amostra sobre um campo de 100 Oe como pode ser visto na Tabela 4. Partindo desse mínimo local, com o decréscimo da temperatura a magnetização da curva de FC passa a crescer cruzando a curva de ZFC em 85 K, e atingindo o seu valor máximo de 0,19 emu/g em 5 K.

Conforme foi discutido acima, a MR nas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ para $x = 0,00$, $0,10$ e $0,20$ sobre um campo de 100 Oe é causada pelo acoplamento antiparalelo das redes de Fe^{3+} e Cr^{3+} juntamente com os íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} que se comportam como íons paramagnético na estrutura, representado na Figura 66.

Quando aplicamos um campo magnético de 10000 Oe, em 380 K, os íons de Fe^{3+} são os únicos que possuem ordenamento magnético, mas a magnetização, nesta temperatura, possui também contribuições dos íons de Fe^{4+} e possivelmente os íons de Cr^{4+} que se comportam como íons paramagnéticos. Ressaltamos que os íons de Fe^{3+} compõe uma rede que é distribuída ao longo do material na forma de agregados. Com o decréscimo da temperatura íons paramagnéticos tendem a se orientar cada vez mais no sentido positivo com relação a campo magnético externo até atingir uma magnetização máxima local. Ainda com o decréscimo da temperatura as redes de Cr^{3+} se ordenam e acoplam antiparalelamente com a rede de Fe fazendo com que a magnetização tenha um máximo nas curvas de FC. O valor elevado do campo magnético externo (10000 Oe) faz com que os íons com valência diferente de 3+ se orientem com o campo magnético externo e contribuam com um valor positivo para a magnetização. Apesar da rede de Cr se acoplar antiparalelamente com a rede de Fe em temperaturas próximas da temperatura de ordenamento das redes de $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ que é próximo de 280 K, com a diminuição da temperatura e em altos campos magnéticos os íons paramagnéticos tendem a se orientar com o campo magnético externo evitando desta forma que seja observado uma MR como ocorre para um campo magnético de 100 Oe.

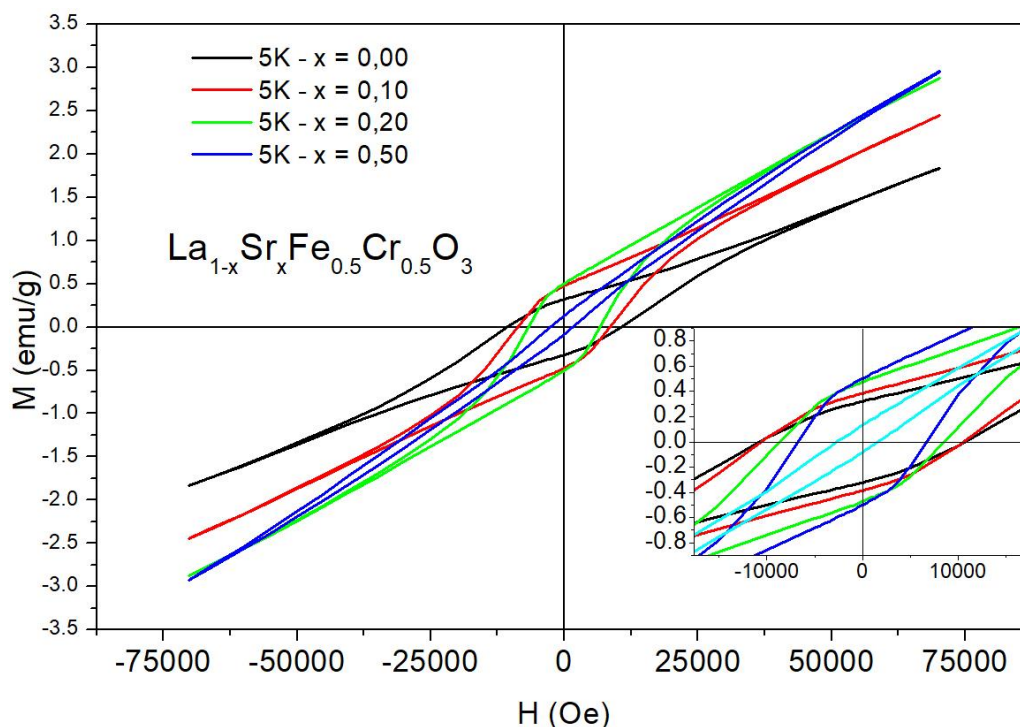


Figura 68: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K.

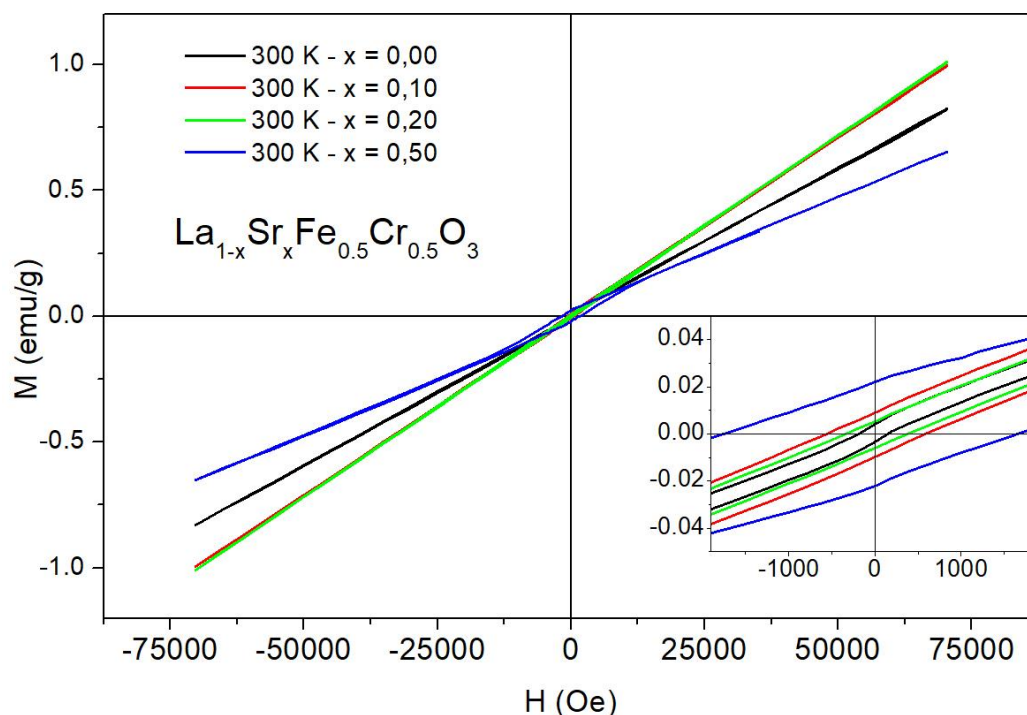


Figura 69: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K.

Com o intuito de analisar o comportamento magnético nas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ em função de um campo magnético aplicado, foram feitas medidas da magnetização em função do campo magnético ($M \times H$) em 5 K e 300 K para campo de ± 70000 Oe. Essas medidas são apresentadas nas Figura 68 e Figura 69. Nessas imagens é apresentado na inserção um zoom de cada medida demonstrando de forma mais clara os campos coercitivos e remanentes das amostras.

Medidas de $M \times H$ em 5 K após as curvas de FC apresentam uma pequena irreversibilidade caracterizada por uma histerese magnética. Este comportamento pode ser atribuído a um ordenamento antiferromagnético *canted* que também é responsável pela presença de um fraco ferromagnetismo nesta amostra [61,71,73,74]. A amostra com 0,50 apresenta um comportamento diferenciado das demais, com uma abertura na histerese bem menor.

Com o aumento da quantidade de Sr^{2+} no sítio do La é possível notar uma diminuição do campo coercitivo e também um aumento da magnetização remanente, isso pode estar relacionado a morfologia da mesma. As curvas $M \times H$ mostradas na Figura 68 também revelam uma variação significativa na inclinação das curvas com o aumento da quantidade de Sr^{2+} nas

amostras. Acreditamos que o aumento da inclinação das curvas de histerese com o aumento da quantidade de Sr possa estar ocorrendo com as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ com estrutura ortorrômbica devido aos íons paramagnéticos criados por íons de Fe e Cr com valências diferentes de 3+. Dado que inserção do Sr^{2+} diminui a quantidade de Fe^{3+} e Cr^{3+} e aumenta a quantidade de íons paramagnéticos que se orientariam a favor do campo magnético aplicado, aumentado assim a magnetização e a inclinação das curvas. Em 300 K é notável que há uma diminuição da abertura da histerese para todas as amostras com estrutura ortorrômbica. Isto pode ser atribuído aos *clusters* Fe que atuam ainda nessa temperatura, dado que a temperatura de transição das redes de Fe é mais alta.

4.4 Efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais e magnéticas do composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$

As propriedades estruturais das amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente em 1000 °C e 1300 °C por 24 horas foram estudas por meio de medidas de difração de raios x (DRX) com o refinamento pelo método de Rietveld. Os resultados são apresentados na Figura 70. Os padrões de DRX obtidos são representados pelo símbolo “x” preto, as curvas obtidas pelo refinamento pelo método de Rietveld são mostradas como linhas vermelhas e a diferença entre os padrões obtidos pela difração de raios x e as curvas do refinamento são apresentadas em linhas azuis e os sinais de picos são apresentados em cores rosa, abaixo de cada pico identificado.

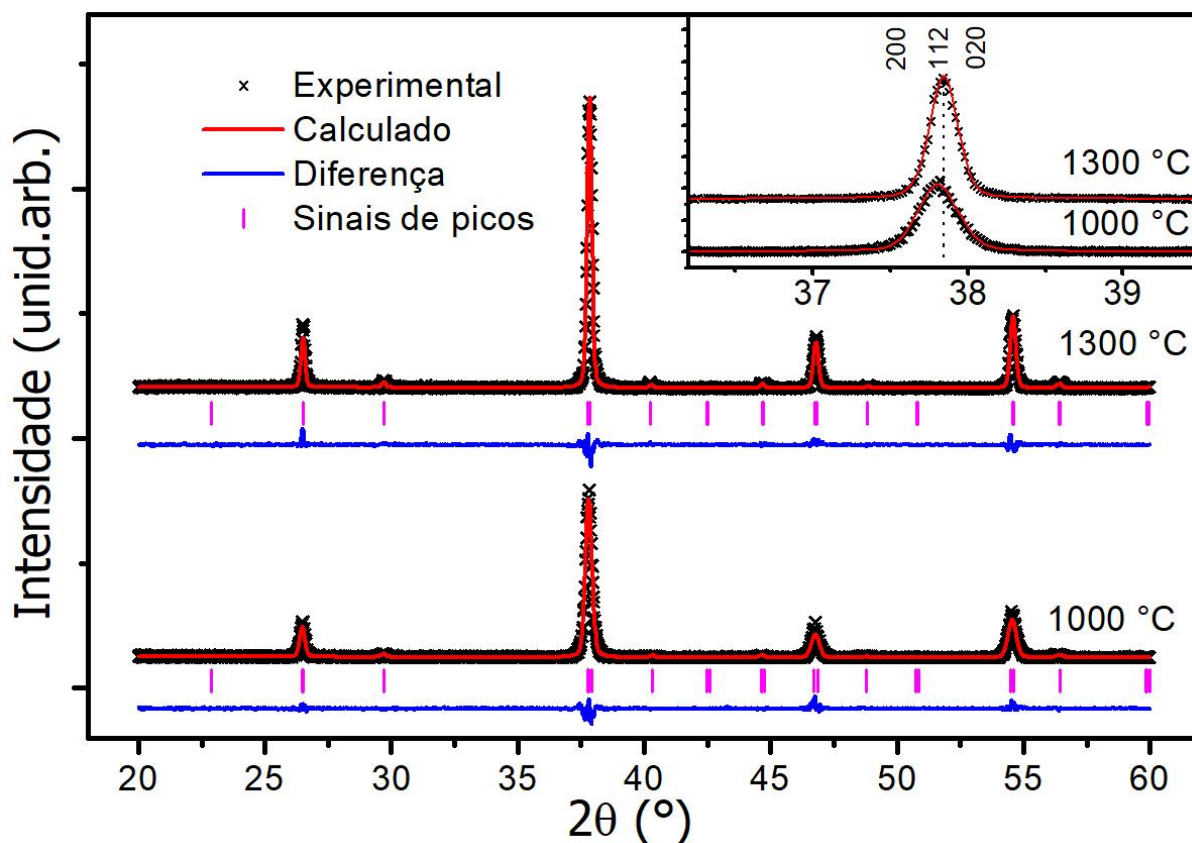


Figura 70: Difrátogramas das amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a 1000 °C e 1300 °C. A inserção apresenta uma ampliação dos picos principais de ambas as amostras.

As amostras produzidas em diferentes temperaturas apresentam fase única e possuem uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (62). Esse resultado foi confirmado

através do refinamento pelo método de Rietveld, cujos dados são mostrados na Tabela 6 e estão de acordo com valores apresentados na literatura [73] para as amostras em ambos os tratamentos térmicos.

A inserção na Figura 70 apresenta uma ampliação dos picos principais das amostras, que estão localizados entre 37,1° e 38,5°. Nessa imagem é possível notar um deslocamento para direita do pico principal da amostra tratada termicamente a 1300°C, bem como uma diminuição da largura meia altura e um aumento da intensidade do pico principal.

Tabela 6: Dados dos refinamentos das amostras tratadas a 1000 °C e 1300 °C e dos parâmetros entre as amostras

Parâmetros	1000 °C	1300 °C
a (Å)	5,5274	5,5255
b (Å)	5,5029	5,5148
c (Å)	7,8134	7,8012
V(Å³)	237,6603	237,7184
Fe-O1 (x2) (Å)	1,9912	1,9881
Fe-O2 (x2) (Å)	1,9901	1,9912
Fe-O2 (x2) (Å)	1,9789	1,9812
Fe-O1-Fe (°)	157,6343	157,6065
Fe-O2-Fe (°)	158,5649	158,5971
R_{wp}	0,2894	0,2539
R_p	0,1839	0,1570
χ²	1,209	1,13

Os parâmetros a e c da célula unitária apresentaram uma redução e parâmetro b apresentou um aumento fazendo com que o volume permanecesse praticamente inalterado. Os parâmetros a, b, c variaram -0,03%, 0,21%, -0,15%, respectivamente, de tal forma que o volume variou 0,02%. O resumo destes dados pode ser visto na Tabela 6. As ligações entre os elementos Fe/Cr e os oxigênios vizinhos também apresentam uma variação muito pequena para os diferentes tratamentos térmicos. As distorções dos octaedros medidas através dos Fe/Cr-O1-Fe/Cr, Fe/Cr-O2-Fe/Cr também não sofreram mudanças significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Medidas de XPS mostram diferenças significativas nas valências das amostras tratadas termicamente com diferentes temperaturas. Na qual a amostra com menor tratamento (1000 °C) possui maior quantidade de íons de Fe³⁺, em relação a amostra

com maior tratamento térmico. Enquanto que, íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} , que foram quantificados juntos, não apresentam variações para os diferentes tratamentos térmicos.

Com o intuito de avaliar a influência dos dois tratamentos térmicos nas propriedades magnéticas das amostras de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) utilizando os protocolos ZFC e FC em uma faixa de temperatura de 5 a 350 K. Essas medidas são apresentadas na Figura 71, as curvas ZFC são mostradas como símbolos não preenchidos enquanto que as curvas de FC estão em forma de círculos preenchidos.

A inserção da Figura 71 é apresentado uma ampliação das curvas na região acima da reversão da magnetização. Nessa imagem é possível perceber de forma mais clara as diferenças na parte positiva das medidas com a variação da temperatura para os diferentes tratamentos térmicos. É apresentado também os valores de T_{max} e T_{comp} para ambas as amostras. Para tornar o texto mais compacto e de fácil identificação das amostras, nas discussões identificaremos as amostras com tratamento de 1000 e 1300 °C por LFC1000 e LFC1300 respectivamente.

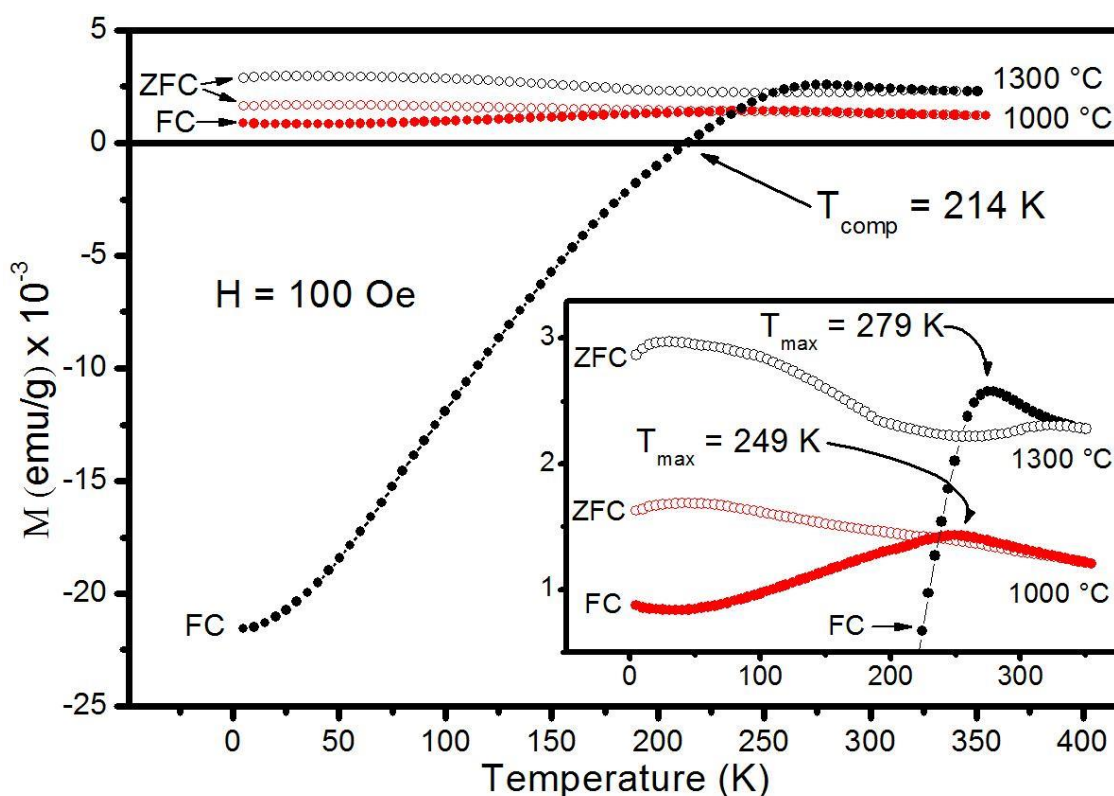


Figura 71: Curvas de magnetização em função da temperatura. Amostras de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ tratada termicamente a 1000 °C em vermelho e amostra tratada termicamente a 1300 °C em preto. A inserção apresenta a parte positiva das curvas de FC e ZFC de ambas as amostras.

As curvas de ZFC de ambas as amostras possuem valores positivos em toda a sua extensão e exibem um valor máximo em torno de ~ 35 K, a partir desse valor máximo elas decrescem com o aumento da temperatura. A amostra LFC1000 apresenta seu valor mínimo de $1,21 \times 10^{-3}$ emu/g em 350 K. A amostra LFC1300 apresenta um valor mínimo de $2,21 \times 10^{-3}$ emu/g em torno de 255 K e quando atinge uma temperatura de 350 K, seu valor é de $2,27 \times 10^{-3}$ emu/g. A curva de ZFC para amostra LFC1300 possui valores de magnetização maiores que a curva da amostra LFC1000 por toda a faixa de temperatura.

Em 350 K as curvas FC possuem valores positivos, com o decréscimo da temperatura exibem um valor máximo da magnetização em T_{\max} que difere entre as amostras. Para a amostra LFC1300 o valor máximo da curva de FC é $2,57 \times 10^{-3}$ emu/g e ocorre em torno de 279 K. Para LFC1000 o valor máximo da curva de FC é $1,42 \times 10^{-3}$ emu/g em 249 K. Com o decréscimo da temperatura, a curva FC de ambas as amostras cruzam a curva ZFC e sofrem um declínio. Porém, a magnetização da curva de FC da amostra LFC1300 diminui drasticamente e seu valor e inverte o sinal da magnetização abaixo de 214 K. A temperatura onde há uma inversão do sinal da magnetização é denominada temperatura de compensação (T_{comp}) neste ponto a magnetização da rede é nula. Em 350 K a curva de FC de LFC1300 apresenta valores maiores que os da amostra LFC1000.

Para $T < T_{\text{comp}}$ a magnetização da amostra LFC1300 é negativa e apresenta valor mínimo de $-21,55 \times 10^{-3}$ emu/g em 5 K. A amostra LFC1000, apesar de apresentar comportamento semelhante não cruza o eixo zero de magnetização. Porém, ainda é possível observar que a curva FC apresenta um cruzamento com a curva ZFC, mas o momento magnético oposto ao campo aplicado não consegue crescer significativamente para tornar a magnetização negativa isto faz com que a curva FC apresente valores positivos em toda a sua extensão, e atinja um valor mínimo de $0,83 \times 10^{-3}$ emu/g em torno de 35 K.

Conforme foi discutido anteriormente a possível causa para a ocorrência da magnetização reversa na amostra de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ tratada termicamente a 1300°C ocorre pelo acoplamento negativo das redes ou *clusters* de Fe^{3+} e Cr^{3+} . Ambas as amostras possuem a mesma estrutura cristalina ortorrômbica pertencentes ao grupo espacial *Pbnm*. De acordo com o refinamento não há mudanças significantes nos parâmetros de rede entre as duas amostras. Desta forma ambos os tratamentos térmicos produzem amostra com estruturas cristalinas muito parecidas. Apesar disso é conhecido na literatura que amostras do tipo LaBO_3 , sendo B um metal de transição, podem sofrer volatilização dos íons quando tratadas termicamente em altas

temperaturas, gerando compostos não estequiométricos, mesmo apresentando a estrutura cristalina do composto original. Esses defeitos podem ser atribuídos a evaporação do lantânio [131,197,198], ou até mesmo a não estequiometria do oxigênio [199,200,201,202].

Ciente disto é possível dizer que a amostra tratada a 1300 °C pode apresentar defeitos, seja pela deficiência de lantânio ou de oxigênio. Para haver uma compensação de carga no composto, haveria mudanças de valências no sítio B. Os elementos Fe^{4+} e possivelmente Cr^{4+} atuam como íons paramagnéticos, esse fenômeno é análogo ao que ocorre com a inserção de Sr^{2+} no sítio do La^{3+} , o qual provocaria mudanças de valências no sítio B, conforme foi discutido na anteriormente.

Por conta da alta temperatura de transição do LaFeO_3 (738 K), há redes de ferro atuantes em 350 K, enquanto que íons de cromo se comportam como íons paramagnéticos por conta da temperatura de transição do LaCrO_3 é menor (282 K). Além disso, há também os estados paramagnéticos de Fe e Cr diferentes de 3+ que são em maior quantidade na amostra LFC1300 por conta dos defeitos criados pela alta temperatura. Por causa do baixo campo externo e alta temperatura, os íons paramagnéticos estão menos orientados do que estaria em uma temperatura menor e sua contribuição é pequena com uma magnetização negativa. Com o decréscimo da temperatura, as redes de Cr passam a interagir magneticamente com a rede, acoplada antiparalelamente com o momento magnético do Fe. Junto a isso os estados paramagnéticos próximos das redes de Cr também passam a interagir no sentido negativo. No caso da amostra LFC1000 por apresentar poucos estados paramagnéticos proveniente do Fe e Cr com valências diferentes de 3+ a influência deles no sentido negativo é baixa havendo assim incapacidade de converter o momento magnético total no sentido negativo, com isso não apresentando MR para essa amostra. Entretanto, no caso da amostra LFC1300 há íons paramagnético suficientes para tornar o momento magnéticos da curva de FC negativo, gerando a MR nessa amostra. Além disso, compreende-se que outros fatores como por exemplo, fatores morfológicos, podem ter sido fundamentais para a ocorrência da MR.

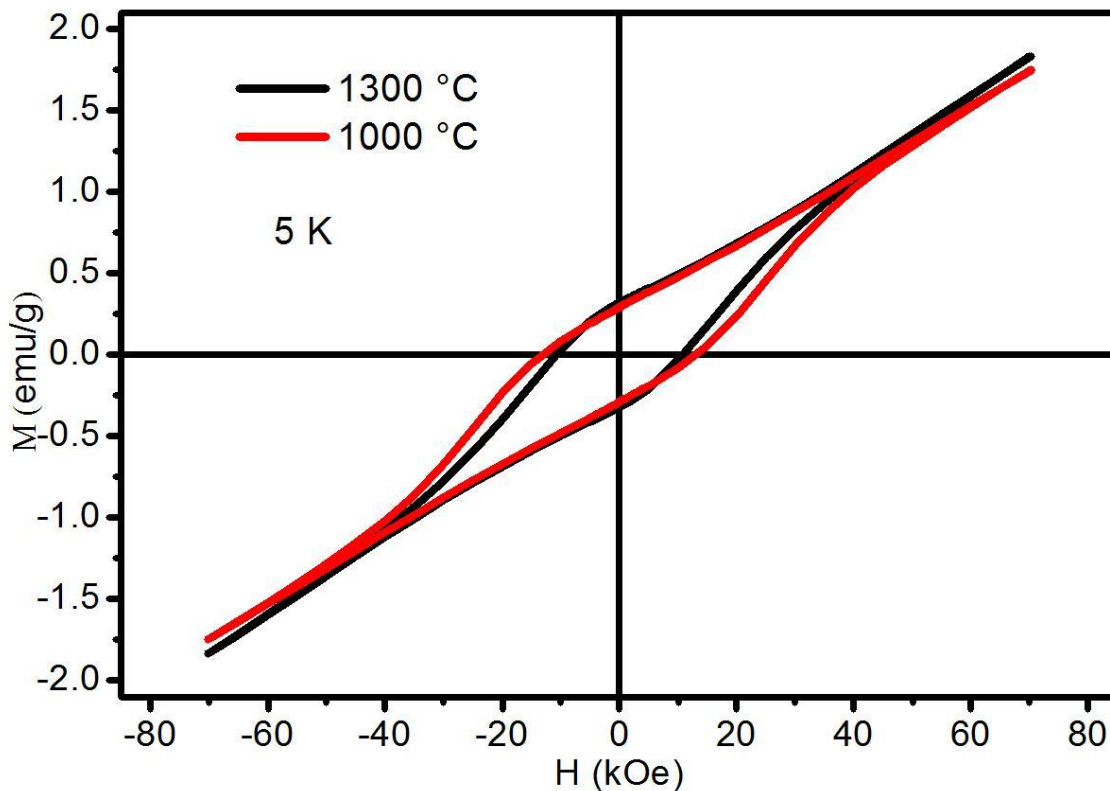


Figura 72: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K para amostra tratadas em 1300 °C (preto) e 1000 °C (vermelho).

Medidas de $M \times H$ em 5 K após as curvas de FC mas amostras de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ tratadas termicamente nas temperaturas de 1000 e 1300° por 24h apresentam comportamento muito semelhante com uma irreversibilidade típica de amostras com ordenamento antiferromagnético *canted* que apresentam um fraco ferromagnetismo, as medidas são mostradas na Figura 72. A magnetização em 7 T na amostra LFC1300 é um pouco maior que a magnetização medida para a amostra LFC1000 indicando que a amostra LFC1300 possui um momento magnético um pouco maior que a amostra LFC1000. Isso pode ser atribuído a mudanças de valências no sítio B, causado pelos defeitos criados durante o tratamento em alta temperatura ou até mesmo pelos íons paramagnético de Fe e Cr com valências diferentes de 3+ que há em maior quantidade na amostra com maior tratamento térmico.

5 Conclusões

Na primeira parte do trabalho foi possível concluir que o método da combustão pode ser usado com sucesso para obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ livre de impurezas. Os difratogramas de raios x acompanhados por análises pelo método de Rietveld confirmam a obtenção de amostras monofásicas, com estrutura cristalina ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pnma*. Com a inserção do ítrio no sítio do lantânio induz uma redução do volume da célula cristalina e dos parâmetros de rede b e c. Essas mudanças são refletidas nas propriedades vibracionais, induzindo um deslocamento para mais altas frequências e um amolecimento dos modos vibracionais. Com o aumento da temperatura foi identificado um aumento anômalo nas intensidades dos modos vibracionais em torno 550 K associado ao acoplamento spin-fônon.

Na segunda parte do trabalho foi possível concluir que as amostras do composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$) com fase única também foram produzidas pelo método da combustão. Através do refinamento Rietveld foi possível concluir que o aumento da concentração de Sr na estrutura leva a uma transição estrutural de ortorrômbica para romboédrica na amostra com $x = 0,50$ as demais amostras produzidas com $x = 0,00, 0,10$ e $0,20$ apresentam estruturas ortorrômbica. Nas amostras com estrutura ortorrômbica foi possível notar que o aumento da quantidade de Sr induz uma redução dos parâmetros de rede, no volume da célula e nas distâncias entre Fe-O1 e Fe-O2, este comportamento pode estar associado a mudanças de valências no sítio B. Medidas de XPS confirmaram a presença predominante de íons de ferro com valência 3+, no caso do cromo a presença predominante foi de Cr^{3+} juntamente com o de Cr^{4+} dado que ambos foram quantificados juntos por conta da proximidade das linhas nas medidas de XPS. Além disso foi possível notar a presença de íons Fe^{2+} , Fe^{4+} e Cr^{6+} . O aumento da quantidade de Sr^{2+} provoca um acréscimo na quantidade de íons com valências diferentes de 3+ bem como o aumento do tratamento térmico.

As medidas de magnetização em função da temperatura utilizando o protocolo de medida FC apresentam uma inversão da magnetização em todas amostras com estrutura ortorrômbica ($x = 0,00, 0,10$ e $0,20$) tratada termicamente a 1300 °C e sobre um campo de 100 Oe. Entretanto, esse comportamento não é identificado na amostra com $x = 0,50$ que possui uma estrutura romboédrica. Com o acréscimo de Sr^{2+} no sítio do La^{3+} observamos mudanças na reversão da magnetização como a diminuição da temperatura de compensação (T_{comp}). Através desse estudo, podemos sugerir que a reversão da magnetização também pode ocorrer por conta das mudanças da valência no sítio B que induz competições magnéticas nesse sítio. Com o aumento do campo magnético externo para 10000 Oe foi possível notar que o a MR é destruída.

Nas medidas de $M \times H$ em 5 K é identificado uma histerese magnética indicando um ordenamento antiferromagnético com fraco ferromagnetismo em todas as amostras. O aumento de Sr provoca um aumento na inclinação das histereses, onde isso foi associado as mudanças de valências que ocorrem no sítio B. Em medidas de $M \times H$ em 300 K a abertura da histerese diminui significativamente.

Foi possível produzir amostras de $\text{LaCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ com fase única pelo método da combustão, usando tratamentos térmicos de 1000 °C e 1300 °C por 24 horas. Ambas as amostras apresentaram estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (62). Através do refinamento Rietveld foi possível notar que não houve mudanças relevantes na estrutura cristalina das amostras quando tratadas nas diferentes temperaturas.

As curvas de ZFC de ambas as amostras possuem valores positivos em toda a sua extensão, e apresentam comportamentos parecidos. Contudo, a amostra com o tratamento de 1300 °C apresentou valores maiores na curva de ZFC. Nas curvas de FC é observado o fenômeno da reversão da magnetização apenas na amostra tratada a 1300 °C. Esse fenômeno de MR é atribuído a competições das redes de Fe e Cr juntamente com possíveis variações morfológicas, ou a ocorrência de defeitos na estrutura, o que provocaria variação na valência do $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ induzindo o fenômeno de MR.

Como perspectivas para outros trabalhos, é possível propor estudos de amostras perovskitas buscando avaliar anomalias das intensidades em função da temperatura. Nos estudos relacionados a magnetização reversa é possível propor a produção de amostra de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ dopadas com elementos de valências 3+ e 2+ buscando avaliar e comparar ao modelo usado nesse trabalho para explicação da MR e a influência que há com a inserção de elementos no sítio A.

6 Apêndice

Essas medidas foram realizadas após a defesa e aprovação da tese pela banca, por isso, seguem como um apêndice nesse trabalho.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS em inglês) nas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Essas medidas têm como objetivo identificar as valências dos elementos de Fe e Cr localizados no sítio B do composto. Esse estudo é importante para comprovação dos resultados discutidos sobre a origem da magnetização reversa e a influência da inserção do Sr^{2+} no sítio do La^{3+} bem como, a influência do tratamento térmico nos fenômenos da MR.

Metodologia

As medidas foram feitas com parcerias na PUC-RJ (Rio de Janeiro). Realizadas em um espectrômetro VG Thermo Alfa 110 com uma fonte de Al ($K\alpha$) em 1486,6 eV. As amostras foram posicionadas em um ângulo de 90° com a superfície dentro de uma câmara de alto vácuo sobre uma pressão de 10^{-9} mbar. Os dados foram analisados no software CasaXPS 2.3.15, usando uma subtração do *background* não linear do tipo Shirley e uma curva do tipo Gaussian-Lorentzian.

Resultados e discussões

As medidas de XPS juntamente com os ajustes das curvas para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$) tratadas termicamente a 1300°C são apresentadas na Figura 73. Na Tabela 7 e Tabela 8 são apresentados os dados obtidos com as curvas de XPS. Com essa análise, é possível quantificar elementos de Fe com valências $2+$, $3+$ e $4+$. No caso do cromo, elementos com valências $6+$ foi possível quantificar, contudo, os elementos que possuem valências $3+$ e $4+$ apresentam picos muito próximos, e por isso, não foi possível quantificá-los separadamente.

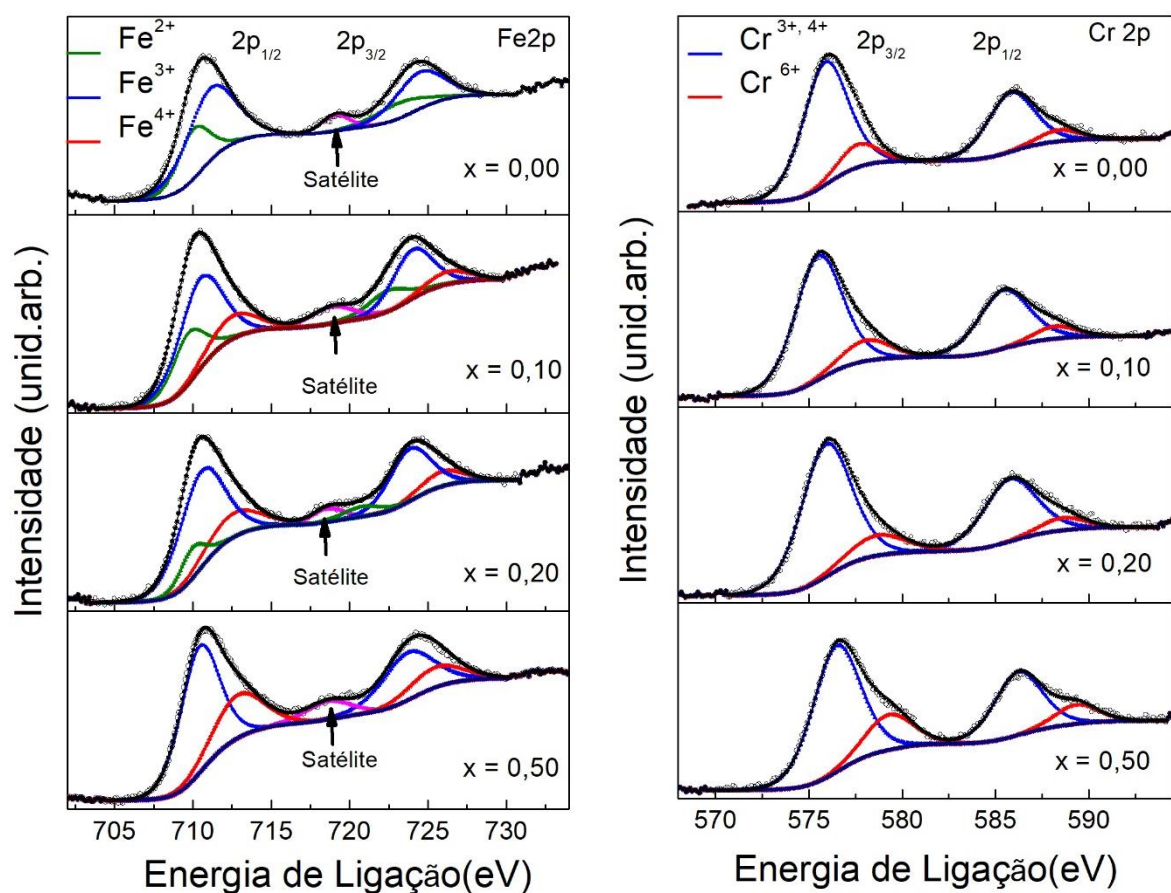


Figura 73: Espectro de XPS das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$) e os ajustes das curvas de Fe2p (esquerda) e do Cr2p (direita).

Tabela 7: Dados das posições dos picos e quantidades relativas dos ajustes das curvas de Fe2p1/2 das medidas de XPS nas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$).

x	Quantidade relativa (%)			Posição dos picos (eV)		
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}
0,00	0,25	0,63	0,12	709,6	710,7	713,4
0,10	0,25	0,59	0,16	709,7	710,4	713,2
0,20	0,12	0,68	0,20	710,0	710,5	712,6
0,50	0	0,69	0,31	-	710,4	712,9

Tabela 8: Dados das posições dos picos e quantidades relativas dos ajustes das curvas de Cr2p1/2 das medidas de XPS nas amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,50$).

x	Quantidade relativa (%)		Posição dos picos (eV)	
	Cr ^{4+/3+}	Cr ⁶⁺	Cr ^{4+/3+}	Cr ⁶⁺
0,00	0,86	0,14	575,9	577,4
0,10	0,85	0,15	575,5	578,1
0,20	0,85	0,15	575,9	578,7
0,50	0,78	0,22	576,5	579,3

A Tabela 7 e Tabela 8 apresentam as valências para os íons de Fe e Cr, respectivamente. Conforme foi discutido anteriormente, a quantidade de Fe^{2+} , Fe^{3+} e $\text{Cr}^{3+/4+}$ diminuem, por outro lado, os íons Fe^{4+} e Cr^{6+} aumentam sua quantidade com o aumento de Sr^{2+} . Esse fato, e a causa da diminuição dos parâmetros de rede e do volume da célula com o aumento da quantidade de Sr^{2+} nas amostras que apresentam estrutura ortorrômbica. Dado que elementos com maiores raios diminuem sua quantidade no sítio B, enquanto que elementos com menores raios aumentam sua quantidade, isso provoca uma diminuição dos parâmetros de rede, e consequentemente uma pressão química na célula. Esse fato é atribuído a mudança de estrutura ortorrômbica para romboédrica na amostra com $x = 0,5$, na qual a diminuição dos parâmetros de rede e do volume provocam uma “pressão química” no composto, causando assim a mudança da estrutura. Contudo, foi previsto também que os elementos de Cr^{4+} aumentariam com a inserção de Sr^{2+} . Esse fato, não pôde ser comprovado pelas medidas de XPS com o pode ser visto na Tabela 8. Dado que as linhas dos elementos de Cr com valências 3+ e 4+ são próximas.

No modelo usado para discutir da Magnetização reversa, foi afirmado a presença de elementos de Fe e Cr com valências diferentes de 3+ e que aumento da quantidade de Sr^{2+} provoca o aumento desses íons. Esse fato pode ser comprovado na Tabela 7 levando em conta os íons de Fe com valência 2+ e 4+. É importante citar que o íon de Fe^{2+} somente contribuirá magneticamente, se estiver no estado *high spin*, caso ele esteja no estado *low spin* não haverá spins desemparelhados. No caso do Cr não foi possível comprovar a presença de íons com valência diferentes de 3+ que agiriam magneticamente na rede pois os elementos com valência 4+ não pode ser identificado e os elementos de Cr com valência 6+ não apresentam spin desemparelhado pois possuem camada fechada, com isso, não contribuem magneticamente com a rede.

A Figura 74 apresenta as medidas de XPS juntamente com os ajustes das curvas para as amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a 1000 °C (LFC1000) e 1300 °C (LFC1300). Na Tabela 9 e

Tabela 10 são apresentados os dados obtidos com as curvas de XPS.

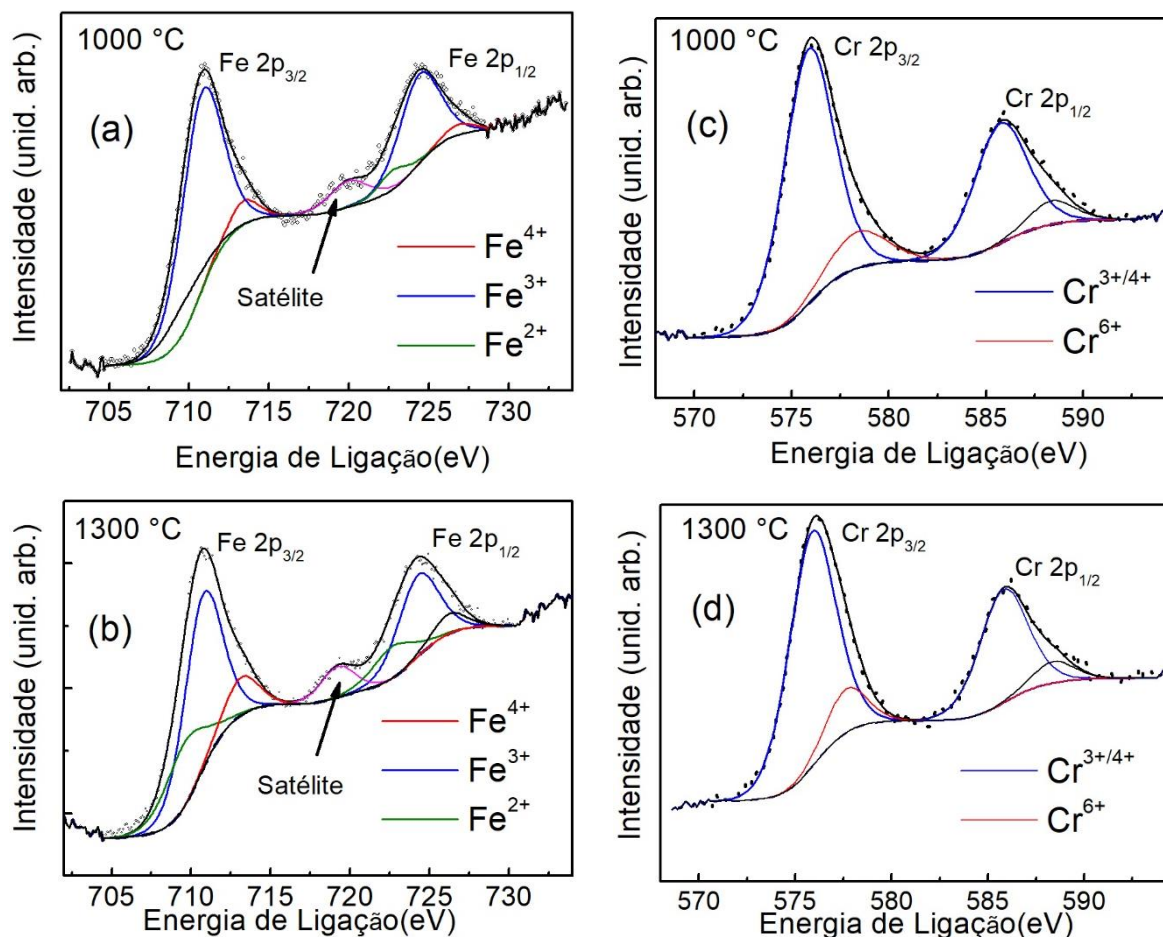


Figura 74: Espectro de XPS das amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a 1000 e 1300 °C e os ajustes das curvas de Fe2p (esquerda) e do Cr2p (direita).

Tabela 9: Dados das posições dos picos e quantidades relativas dos ajustes das curvas de Fe2p1/2 das medidas de XPS nas amostras de $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a 1000 e 1300 °C.

T (°C)	Quantidade relativa (%)			Posição dos picos (eV)		
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}
1000	0.12	0.81	0.07	709.6	710.8	713.4
1300	0.25	0.63	0.12	709.6	710.7	713.2

Tabela 10: Dados das posições dos picos e quantidades relativas dos ajustes das curvas de Cr2p1/2 das medidas de XPS nas amostras de LaFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃ tratadas termicamente a 1000 e 1300 °C.

T (°C)	Quantidade relativa (%)		Posição dos picos (eV)	
	Cr ^{4+/3+}	Cr ⁶⁺	Cr ^{4+/3+}	Cr ⁶⁺
1000	0.86	0.14	575.9	578.4
1300	0.86	0.14	575.9	577.6

As medidas de XPS corrobora a discussão feita no trabalho, na qual afirma que a amostra com maior tratamento térmico apresenta maior quantidade de elementos de Fe e Cr com valências diferentes de 3+. Isso ocorre por conta da criação de maior quantidade de defeitos ocasionado pela não estequiometria do oxigênio ou a evaporação do lantânio quando as amostras são tratadas com maior tratamento térmicos. Essa foi a justificativa discutida para a causa da magnetização reversa sobre o campo de 100 Oe na amostra com maior tratamento térmico (1300 °C), enquanto que a amostra com menor tratamento térmico (1000 °C) não apresenta o fenômeno da magnetização reversa.

Conclusões

Com essas medidas foi possível confirmar toda a discussão feita no trabalho em torno das valências no sítio B. Notando que as amostras apresentam prevalentemente íons de cromo e ferro com valência 3+ e possuem íons com valência diferentes de 3+. O aumento da quantidade de Sr²⁺ provoca um acréscimo na quantidade de íons com valências diferentes de 3+ bem como o aumento do tratamento térmico.

7 Referências

1. PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1981–2017, 2001.
2. MOURE, C.; PENA, O. Recent advances in perovskites: processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, p. 123-148, 2015.
3. BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, p. 3-26, 2000.
4. GALASSO, F. **Perovskites and high Tc superconductors**. Abingdon on Thames: Routledge, 1990.
5. WU, H.; ZHU, X. Perovskite oxide nanocrystals - synthesis, characterization, functionalization, and novel applications. In: PAN, L.; ZHU, G. **Perovskite Materials - synthesis, characterisation, properties, and applications**. [S.l.]: InTech, 2016.
6. KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.
7. SHARMA, N. et al. Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 947–952, 2002.
8. ALVES, M. et al. Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO_3 by the polymeric precursor method. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 87, p. 763–766, 2007.
9. LU, Z. et al. Hydrothermal synthesis of CaSnO_3 cubes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 731–733, 2004.
10. PONTESA, F. et al. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO_3 amorphous thin films prepared by the chemical route. **Journal of Luminescence**, v. 104, p. 175–185, 2003.
11. PENG, W. et al. Structural improvement of PLD grown $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ films by the use of KNbO_3 seed layers. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1298–1302, 2007.

12. SIMON, Q. et al. Reduction of microwave dielectric losses in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ thin films by MgO-doping. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 5940–5942, 2009.
13. UEDA, K.; SHIMIZU, Y. Fabrication of Tb–Mg codoped CaSnO_3 perovskite thin films and electroluminescence devices. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3063–3066, 2010.
14. LIU, Q. et al. Single-crystalline transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: Sb-doped SrSnO_3 . **Journal of applied Physics**, v. 103, p. 093709, 2008.
15. WOODWARD, P. Octahedral tilting in perovskites. I. geometrical considerations. **Acta Crystallographica**, v. B53, p. 32-43, 1997.
16. GLAZER, A. Simple ways of determining perovskite structures. **Acta Crystallographica**, v. A31, p. 756-762, 1975.
17. CHRONEOS, A. et al. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, p. 190-195, 2010.
18. AKEN, B. et al. Structural response to O^{\ast} -O8 and magnetic transitions in orthorhombic perovskites. **Physical Review B**, v. 66, p. 224414, 2002.
19. CALLISTER, D.; RETHWISCH, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
20. CULLITY, B.; GRAHAM, C. **Elements of X-Ray diffraction**. Massachusetts: addison-Wesley Publish Company INC, 1978.
21. GUIMARÃES, A. **Magnetismo e Ressonância Magnética em sólidos**. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
22. BOUSQUET, E.; CANO, A. Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, p. 123001, 2016.
23. BUSCHOW, K.; BOER, F. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003.

24. ANDERSON, P. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. **Physical Review**, v. 79, p. 350-356, 1950.
25. ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the transition metals II ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physical Review**, v. 82, p. 403-405, 1951.
26. MORIA, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. **Physical Review**, v. 120, p. 91-98, 1960.
27. EERENSTEIN, W.; MATHUR, N.; SCOTT, J. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759-765, 2006.
28. SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, p. 317-338, 1994.
29. SPALDIN, N.; FIEBIG, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. **Science**, v. 309, p. 391-392.
30. SPALDIN, N. Multiferroics: Past, present, and future. **MRS Bulletin**, v. 42, p. 385-390, 2017.
31. WANG, K.; LIU, J.; REN, Z. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. **Advances in Physics**, v. 58, p. 321-448, 2009.
32. VOPSON, M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Science**, v. 0, p. 1-28, 2014.
33. ZHAO, H. et al. Creating multiferroics with large tunable electrical polarization from paraelectric rare-earth orthoferrites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, p. 472201, 2014.
34. HILL, N. Why are there so few magnetic ferroelectrics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 6694-6709, 2000.
35. FIEBIG, M. et al. The evolution of multiferroics. **Nature Reviews Materials**, v. 1, p. 1-14, 2016.

36. DONG, S. et al. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. **Advances in Physics**, v. 64, p. 1-120, 2015.
37. KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. **Physics**, v. 2, n. 20, 2009.
38. LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. **Electrodynamics of Continuous Media**. Oxford: Pergamon Press, 1960.
39. MO, H. et al. Magnetic structure of the field-induced multiferroic $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. **Physical Review B**, v. 78, p. 214407, 2008.
40. KHOMSKII, D. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, p. 1-8, 2006.
41. LEBEUGLE, D. et al. Electric-field-induced spin flop in BiFeO_3 single crystals at room temperature. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 227602, 2008.
42. GAREEVA, Z. et al. Field-induced phase transitions and phase diagrams in BiFeO_3 . **Physical Review B**, v. 87, p. 214413, 2013.
43. ZHANG et al. Structure, charge ordering and physical properties of LuFe_2O_4 . **Physical Review**, v. 76, p. 184105, 2007.
44. IKEDA, N. et al. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 . **Nature**, v. 436, p. 1136-1138, 2005.
45. AKEN, B. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . **Nature Materials**, v. 3, p. 164 -170, 2004.
46. HUR, N. et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. **Nature**, v. 429, p. 392-395, 2004.
47. KIMURA, T. et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. **Nature**, v. 426, p. 55-58, 2003.
48. TOKURA, Y.; SEKI, S.; NAGAOSA, N. Multiferroics of spin origin. **Reports on Progress in Physics**, v. 77, p. 076501, 2017.

49. GORTER, E. W.; SCHULKES, J. A. Reversal of spontaneous magnetization as a function of temperature in LiFeCr spinels. **Physical Review**, v. 90, p. 487,488, 1953.
50. KUMAR, A.; YUSUF, S. M. The phenomenon of negative magnetization and its implications. **Physics Reports**, v. 556, p. 1-34, 2015.
51. HEMBERGER, J. et al. Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$. **Physical Review B**, v. 70, p. 024414, 2004.
52. ZHANG, S. et al. Transition of magnetic state from A-type antiferromagnetic to ferromagnetic in electron-doped $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 3100-3102, 2004.
53. JUNG, J. et al. Magnetocapacitive effects in the Néel N-type ferrimagnet SmMnO_3 . **Physical Review B**, 2010, v. 82, p. 212403.
54. JEONG, Y.; LEE, J.; AHN, S. Temperature-induced magnetization reversal and ultra-fast magnetic switch at low field in SmFeO_3 . **Solid State Communications**, v. 152, p. 1112–1115, 2012.
55. SU, Y. et al. Novel magnetization induced by phase coexistence in multiferroic HoCrO_3 chromites. **Ferroelectrics**, v. 410, p. 102-108, 2011.
56. CAO, Y. et al. Magnetization switching of rare earth orthochromite CeCrO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 232405, 2014.
57. ZHAO, H. et al. Origin of the magnetization and compensation temperature in rare-earth orthoferrites and orthochromates. **Physical Review B**, v. 93, p. 014417, 2016.
58. BARMAN, J.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and exchange bias in $\text{Ni}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.50$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 82-88, 2017.
59. BILLONI, O. V. et al. Magnetization reversal in mixed ferrite-chromite perovskites with non magnetic cation on the A-site. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 476003, p. 1-9, 2016.

60. MAO, J. et al. Temperature- and magnetic-field-induced magnetization reversal in perovskite $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 192510, 2011.
61. VIJAYANANDHINI, K. et al. Zero magnetization in a disordered $(\text{La}_{1-x/2}\text{Bi}_{x/2})(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{O}_3$ uncompensated weak ferromagnet. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 486002, p. 1-8, 2009.
62. RAJESWARAN, R. et al. Ferroelectricity induced by cations of non-equivalent spins disordered in the weakly ferromagnetic perovskites, $\text{YCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Mn). **Chemistry of Materials**, v. 24 (18), p. 3591–3595, 2012.
63. MAO, J. et al. Tunable exchange bias effects in perovskite $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Solid State Communications**, v. 151, p. 1982-1985, 2011.
64. POMIRO, F. et al. Spin reorientation, magnetization reversal, and negative thermal expansion observed in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$). **Physical Review B**, v. 94, p. 134402, 2016.
65. PADAM, R. et al. Study of the sign change of exchange bias across the spin reorientation transition in $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ ($x=0.00\text{--}0.125$). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, p. 055803, 2017.
66. SHI, L. et al. Positive and negative exchange bias effects from magnetization reversal in Ho^{3+} doped $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 433, p. 104-108, 2017.
67. YIN, L. et al. Multiple temperature-induced magnetization reversals in $\text{SmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ system. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 4016 - 4021, 2013.
68. BORA, T.; RAVI, S. Bipolar switching of magnetization and tunable exchange bias in $\text{NdCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.0\text{--}0.30$). **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 063901, 2014.
69. BORA, T.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and exchange bias field in $\text{LaCr}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 183902, 2013.

70. BORA, T.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and tunable exchange bias field in $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.05\text{--}0.2$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 386, p. 85-91, 2015.
71. LI, C. et al. Negative magnetization induced by Mn doping in YCrO_3 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 432, p. 77–81, 2017.
72. MANDAL, P. et al. Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.45$): A neutron diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 408-413, 2013.
73. AZAD, A. K. et al. Structural and magnetic properties of $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ studied by neutron diffraction, electron diffraction and magnetometry. **Material research bulletin**, v. 40, p. 1633–1644, 2005.
74. BORA, T.; RAVI, S. Study of magnetization reversal in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 033906, 2013.
75. DASARI, N. et al. Weak ferromagnetism and magnetization reversal in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. **Europhysics Letters**, v. 99, p. 17008, 2012.
76. DAHMANI, A. et al. Magnetic properties of the perovskite compounds $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1$). **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 912–917, 2002.
77. NAIR, V. et al. Magnetic structure and magnetodielectric effect of $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 213907, 2013.
78. SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach**. Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
79. LONG, D. **The Raman Effect**. Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
80. ZHOU, Z. et al. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 21-31, 2014.
81. ILIEV, M. N. et al. Distortion-dependent raman spectra and mode mixing in RMnO_3 perovskites. **Physical Review B**, v. 73(6), p. 1-5, 2006.

82. MIR, F. A.; IKRAMA, M.; KUMAR, R. Temperature-dependent Raman study of PrFeO_3 thin film. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 201-208, 2011.
83. GUPTA, H. C.; SINGH, M. K.; TIWARI, L. M. Lattice dynamic investigation of Raman and infrared wavenumbers at the zone center of orthorhombic RFeO_3 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) perovskites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 67-70, 2002.
84. SINGH, M. K. et al. Polarized Raman scattering and lattice eigenmodes of antiferromagnetic NdFeO_3 . **Journal of Raman spectroscopy**, v. 39, p. 842-848, 2008.
85. SMIRNOVA, I. Normal modes of the LaMnO_3 Pnma phase: comparison with La_2CuO_4 Cmca phase. **Physica B**, v. 262, p. 247-261, 1999.
86. MARTIN-CARRON, L.; ANDRÉS, A. Melting of the cooperative Jahn-Teller distortion in LaMnO_3 single crystal studied by Raman spectroscopy. **European Physical Journal B**, v. 22, p. 11-16, 2001.
87. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
88. GRANADO, E. et al. Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. **Physical Review B**, v. 60, n. 17, p. 11879- 11882, 1999.
89. BALTENSPERGER, W.; HELMAN, J. Influence of magnetic order in insulators on the optical phonon frequency. **Acta Physica**, v. 41, p. 668-673, 1968.
90. HAUMONT, R. et al. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO_3 . **Physical Review B**, v. 73, n. 132101, p. 1-4, 2006.
91. ABRAHAMAS, E.; KITTEL, C. Spin-Lattice relaxation in ferromagnets. **Physical Review**, v. 88, p. 1200, 1952.
92. DAVIS, C.; STRANDBERG, M.; KYHL, R. Direct measurement of electron spin-lattice relaxation times. **Physical Review**, v. 111, p. 1268-1272, 1958.
93. BHADRAM, V. et al. Spin-phonon coupling in multiferroic RCrO_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$): A Raman study. **EPL**, v. 101, p. 17008, 2013.

94. SHARMA, Y. et al. Phonons and magnetic excitation correlations in weak ferromagnetic YCrO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 183907, 2014.
95. PATRI, T. et al. Raman and dielectric spectroscopic analysis of magnetic phase transition in $\text{Y}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{O}_3$ multiferroic ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 13834–13840, 2016.
96. SILVA, R. et al. Spin-phonon coupling in multiferroic Y_2CoMnO_6 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 909-915, 2017.
97. SANTOS, Y. et al. Spin–phonon coupling in multiferroic $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 364, p. 95-97, 2014.
98. LAVERDIÈRE, J. et al. Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$): A Raman study. **Physical Review B**, v. 73, p. 214301, 2006.
99. SINGH, M. et al. Anomalous magnetic ordering induced spin–phonon coupling in BiFeO_3 . **Solid State Communications**, v. 149, p. 1971–1973, 2009.
100. SINGH, M.; KATIYAR, R.; SCOTT, J. New magnetic phase transitions in BiFeO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 252203, 2008.
101. SUZUKI, N.; KIMIMURA, H. Theory of spin-dependent phono Raman scattering in magnetic crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 35, n. 4, p. 985-995, 1973.
102. CAZAYOUS, M. et al. Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO_3 . **Physical Review Letters**, v. 101, p. 037601, 2008.
103. GESLAND, J.; QUILICHINI, M.; SCOTT, J. Raman spectroscopy of M_2CoF_4 Planar antiferromagnets. **Solid State Communication**, v. 18, p. 1243-1246, 1976.
104. BALKANSKI, H.; JOUANNE, H.; SCAGLIOTTI, H. Magnetic ordering induced Raman scattering in FePS_3 and NiPS_3 layered compounds. **Pure and Applied Chemistry**, v. 59, p. 1247-1252, 1987.

105. EIBSCHUTZ, M. Lattice constants of orthoferrites. **Acta Crystallographica**, v. 19, p. 337, 1965.
106. BELLAICHE, L.; GUI, Z.; KORNEV, I. A simple law governing coupled magnetic orders in perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 312201, 2012.
107. TREVES, D. Studies on orthoferrites at the Weizmann Institute of Science. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 1033, 1965.
108. LYUBUTIN, I.; DMITRIEVA, T.; STEPIN, A. Dependence of exchange interactions on chemical bond angle in a structural series: cubic perovskite–rhombic orthoferrite–rhombohedral hematite. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 88, n. 3, p. 590-597, 1999.
109. BOZORTH, R. Origin of weak ferromagnetism In rare-earth orthoferrites. **Physical Review Letters**, v. 1, p. 362,363, 1958.
110. FENNIE, C. Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 167203, 2008.
111. WEINGART, C.; SPALDIN, N.; BOUSQUET, E. Noncollinear magnetism and single-ion anisotropy in multiferroic perovskites. **Physical Review B**, v. 86, p. 094413, 2012.
112. BENEDEK, N.; FENNIE, C. Hybrid improper ferroelectricity: A mechanism for controllable polarization-magnetization coupling. **Physical Review Letters**, v. 106, p. 107204, 2011.
113. BERENOV, A. et al. Structure and transport in rare-earth ferrates. **Solid State Ionics**, v. 179, p. 1090-1093, 2008.
114. EIBSCHUTZ, M.; SHTRIKMAN, S.; TREVES, D. Mossbauer studies of Fe⁵⁷ in orthoferrites. **Physical Review**, v. 156, n. 2, p. 562-577, 1967.
115. PARIDA, S.; RAKSHIT, S.; SINGH, Z. Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnet. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 101–121, 2008.

116. BELOV, K. et al. Spin-reorientation transitions in rare-earth magnets. **Soviet Physics Uspekhi**, v. 19, p. 574-596, 1976.
117. TSYMBAL, L. et al. Magnetic and structural properties of spin-reorientation transitions in orthoferrites. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 123919, 2007.
118. YAMAGUCH, T. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, p. 479-500, 1974.
119. WHITE, R. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rareearth orthoferrites. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 3, p. 1061, 1961.
120. MAREZIO, M.; DERNIER, P. The bond lengths in LaFeO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 6, p. 23-30, 1971.
121. SELBACH, S. et al. Non-linear thermal evolution of the crystal structure and phase transitions of LaFeO_3 investigated by high temperature X-ray diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 249-254, 2012.
122. GELLER, S.; RACCAH, P. Phase transitions in perovskite like compounds of the rare earths. **Physical Review B**, v. 2, n. 4, p. 1167-1172, 1970.
123. DIXON, C.; KAVANAGH, C.; KNIGHT, K. Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite LaFeO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 337-342, 2015.
124. SEO, J. et al. Antiferromagnetic LaFeO_3 thin films and their effect on exchange bias. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 264014, 2008.
125. LI, Y. et al. The structural properties of LaRO_3 (R=Cr, Mn, Fe): a first-principles calculation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 827, p. 012015, 2017.
126. STØLEN, S. et al. Heat capacity and thermodynamic properties of LaFeO_3 and LaCoO_3 from 13 K to T 1000 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 30, p. 365-377, 1998.
127. FOSSDAL, A.; EINARSRUD, M.; GRANDE, T. Mechanical properties of LaFeO_3 ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 927-933, 2005.

128. ARAKI, W.; TAKEDA, W.; ARAI, Y. Mechanical behaviour of ferroelastic lanthanum metal oxides LaMO_3 ($M = \text{Co, Al, Ga, Fe}$). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4089-4094, 2016.
129. BHARGAV, K.; RAM, S.; MAJUMDER, S. Physics of the multi-functionality of lanthanum ferrite ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 204109, 2014.
130. ACHARYA, S. et al. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO_3). **Materials Letters**, v. 64, p. 415-418, 2010.
131. ARMAN, M.; AHMED, M.; EL-DEK, S. Role of a cation vacancy in the exchange-biased LaFeO_3 multiferroic nanocrystals. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, p. 1-13, 2017.
132. GAIKWAD, V.; UIKEY, P.; ACHARYA, S. Study of multi-functionality of lanthanum ferrite (LaFeO_3). **AIP Conference Proceedings**, v. 1665, p. 140046, 2015.
133. KOSHIZUKA, N.; USHIODA, S. Inelastic-light-scattering study of magnon softening in ErFeO_3 . **Physical Review B**, v. 22, p. 5394, 1980.
134. LEE, W.; YUN, H.; YOON, J. Characterization and magnetic properties of LaFeO_3 nanofibers synthesized by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 320–324, 2014.
135. VENUGOPALAN, S.; BECKER, M. Raman scattering study of LuFeO_3 . **Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 6, p. 3833, 1990.
136. GALLEGO, G.; ALZATE, N.; ARNACHE, O. A novel $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ oxynitride. Synthesis and characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 163-169, 2013.
137. WANG, Y. et al. Preparation and characterization of perovskite LaFeO_3 nanocrystals. **Materials Letters**, v. 60, p. 1767–1770, 2006.
138. ROMERO, M. et al. Synthesis by molten salt method of the AFeO_3 system ($A = \text{La, Gd}$) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization. **Physica B: Condensed Matter**, v. 443, n. 15, p. 90–94, 2014.

139. THIRUMALAIRAJAN, S. et al. Controlled synthesis of perovskite LaFeO_3 microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 420-428, 2012.
140. THIRUMALAIRAJAN, S. et al. Novel synthesis of LaFeO_3 nanostructure dendrites: A systematic investigation of growth mechanism, properties, and biosensing for highly selective determination of neurotransmitter compounds. **Crystal growth e design**, v. 13, p. 291-302, 2013.
141. POPA, M.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Raman Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v. 154, p. 437–445, 2002.
142. POPA, M.; MORENO, J. Lanthanum ferrite ferromagnetic nanocrystallites by a polymeric precursor route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 4108-4116, 2011.
143. CHANDA, S. et al. Magnetic and dielectric properties of orthoferrites $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1260-1266, 2015.
144. WEBER, M. et al. Raman spectroscopy of rare-earth orthoferrites RFeO_3 ($\text{R}=\text{La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$). **Physical Review B**, v. 94, p. 214103, 2016.
145. JAGADEESHWARAN, C. et al. Structure, optical and magnetic behavior of LaFeO_3 and $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ by combustion method. **International Journal of Innovative Research in Science & Engineering**, p. 2347-3207, 2013.
146. RUNRU, L. et al. Solid-state synthesis and properties of SmCoO_3 . **Frontiers of Chemistry in China**, v. 4, p. 398–401, 2006.
147. SELVADURAI, A. P. B. et al. Influence of Cr substitution on structural, magnetic and electrical conductivity spectra of LaFeO_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 924-931, 2015.
148. SHARMA, G.; TYAGI, S.; SATHE, V. Raman spectroscopic investigation of spin-lattice coupling in LaFeO_3 . **AIP Conference Proceedings**, v. 1832, p. 090020, 2017.

149. COPPENS, P.; EIBSCHUTZ, M. Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite. **Acta Crystallographica**, v. 19, p. 524-531, 1965.
150. DERRASA, M.; HAMDAD, N. New approach for the spin effect on the ground state properties of the cubic and hexagonal YFeO_3 perovskite oxide: GGA+U based on the DFT+U description. **Results in Physics**, v. 3, p. 61-69, 2013.
151. CALLE-VALLEJO, F. et al. Trends in stability of perovskite oxides. **Perovskite Phases**, p. 7699-7701, 2010.
152. WU, L. et al. Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 10, p. 3666-3674, 2004.
153. JUDIN, V.; SHERMAN, A.; MYLNIKOVA, I. Magnetic properties of YFeO_3 . **Physics Letters**, v. 22, n. 5, p. 554-555, 1966.
154. SHEN, T. et al. Theoretical investigation of magnetic, electronic and optical properties of orthorhombic YFeO_3 : A first-principle study. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 34, p. 114-120, 2015.
155. JACOBS, I.; BURNE, H.; LEVINSON, L. Field induced spin reorientation in YFeO_3 and YCrO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 1631, 1971.
156. DURBIN, G.; JOHNSON, C.; THOMAS, M. Direct observation of field-induced spin reorientation in YFeO_3 , by the Mossbauer effect. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 8, p. 3051-3057, 1975.
157. LUTGEMEIER, H.; BOHN, H.; BRAJCZEWSKA, M. Nmr observation of the spin structure and field induced spin reorientation in YFeO_3 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 21, p. 289-296, 1980.
158. SCHMOOL, D. et al. Evidence of very high coercive field in orthoferrite phases of PLD grown thin. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 195, p. 291-298, 1999.

159. MA, Y.; CHEN, X.; LIN, Y. Relaxorlike dielectric behavior and weak ferromagnetism in YFeO_3 ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 124111, 2008.
160. LIMA-JR, E. et al. Numerical simulation of magnetic interactions in polycrystalline YFeO_3 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 622-629, 2008.
161. POPKOV, V. et al. Magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals obtained by different soft-chemical methods. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 10, p. 7163–7170, 2017.
162. SHANG, M. et al. The multiferroic perovskite YFeO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 102, p. 062903, 2013.
163. SHANG, M. et al. The multiferroic epitaxial thin film YFeO_3 . **Materials Letters**, v. 175, p. 23-26, 2016.
164. LEE, J. et al. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal magnetization reversal in SmFeO_3 . **Physical Review Letters**, v. 107, p. 117201, 2011.
165. KUZMENKO, A. P.; V, A. P.; DOBROMYSLOV, M. B. Domain wall structure of weak ferromagnets according to Raman. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 1262–1264, 2012.
166. TAC, D.; MITTOVA, V.; MITTOVA, I. Influence of lanthanum content and annealing temperature on the size and magnetic properties of sol–gel derived $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ nanocrystals. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 5, p. 521–526, 2011.
167. CRISTÓBAL, A. A. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of distorted $\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$: Effects of mechanochemical activation and composition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 1275–1279, 2011.
168. CRISTÓBAL, A. A. et al. Hyperfine and magnetic properties of a $\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ series ($0 < x < 1$) **Materials Research Bulletin**, v. 64, p. 347-354, 2015.

169. YUAN, L. et al. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of $\text{REFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (RE = La, Tb, Ho, Er, Yb, Lu and Y) perovskite. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 1168-1172, 2014.
170. SAHU, J. et al. Rare earth chromites: a new family of multiferroics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 42-44, 2007.
171. BANKS, E.; MIZUSHIMA, M. Mössbauer study of perovskites of composition $\text{SrFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-y}$. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 3, p. 1408, 1409, 1969.
172. RAMOS, T. et al. Structural and magnetic characterization of the series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$, and 0.8). **Chemistry Materials**, v. 18, p. 3860-3865, 2006.
173. STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.
174. LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. General structure analysis system. **Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748**, 2004.
175. RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151-152, 1966.
176. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272–1276, 2011.
177. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, p. 71-79, 1981.
178. COUTINHO, P.; CUNHA, F.; BARROZO, P. Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites LaFeO_3 and YFeO_3 : A comparative study. **Solid State Communications**, v. 252, p. 59-63, 2017.

179. MATHUR, S. et al. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and investigations on its weak ferromagnetic behavior. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1906-1913, 2004.
180. SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, p. 751-767, 1976.
181. KUZNETSOV, M. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of chromium substituted lanthanum orthoferrites $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 854-858, 2001.
182. HU, W. et al. Hydrothermal synthesis, characterization and composition-dependent magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ system ($0 < x < 1$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 7, p. 1582-1587, 2010.
183. SINGH, D.; GUPTA, S. Study of structural and transport properties of half-doped lanthanum chromium orthoferrite. **Monatshefte für Chemie**, v. 147, n. 9, p. 1461-1465, 2016.
184. SURESH, K.; PANCHAPAGESAN, T.; PATIL, K. Synthesis and properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$. **Solid State Ionics**, v. 126, n. 3-4, p. 299-305, 1999.
185. DEVI, P.; RAO, M. Preparation, structure, and properties of strontium-doped lanthanum chromites: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 237-244, 1992.
186. KAFA, C.; TRIYONO, D.; LAYSANDRA, H. Effect of Sr substitution on the room temperature electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ nano-crystalline materials. **American Institute of Physics**, v. 030042, p. 1-6, 2017.
187. CLEMENS, O.; KUHN, M.; HABERKORN, R. Synthesis and characterization of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ system and the fluorinated phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 11, p. 2870-2876, 2011.

188. DANN, S. et al. The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 109, n. 1, p. 134-144, 1994.
189. HAAS, O. et al. The Fe K-edge X-ray absorption characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$ prepared by solid state reaction. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 6, p. 1397-1404, 2009.
190. PATRAKEEV, M. et al. Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 219-231, 2003.
191. TAKANO, M. et al. Valence state of the Fe ions in $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{FeO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 75-84, 1981.
192. XIE, Y. et al. Electronic phase diagram of epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ films. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 6, p. 062110-1-4, 2014.
193. GOODENOUGH, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$. **Physical Review**, v. 100, p. 564-573, 1955.
194. KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, p. 87-98, 1959.
195. MIURA, K.; TERAOKA, K. Electronic and magnetic properties of $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$: Superexchange interaction for a d5-d3 system. **Physical Review B**, v. 63, n. 10, p. 104402, 2001.
196. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Ferromagnetism in LaFeO_3 - LaCrO_3 superlattices. **Science**, v. 280, p. 1064-1066, 1998.
197. VOORHOEVE, R. et al. Perovskite-like $\text{La},\text{K},\text{MnO}$ and related compounds: solid state chemistry and the catalysis of the reduction of NO by CO and H_2 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 14, p. 395-406, 1975.
198. TAGUCHI, H.; SUGITA, A.; NAGA, M. Surface characterization of LaMnO_{3+d} powder annealed in air. **Journal of solid state chemistry**, v. 119, p. 164-168, 1995.

199. TEJUCA, L.; FIERRO, J. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. **Advances in Catalyses**, v. 36, p. 237-328, 1989.
200. SMYTH, D. Defects and order In perovskite-related oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 15, p. 329-357, 1985.
201. ZHU, J. et al. Perovskite oxides: Preparation, characterizations and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, 2014.
202. KENDALL, K. et al. Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors. **Solid State Ionics**, v. 82, p. 215-223, 1995.